DOSAGE N° 455

DES

SUBSTANCES COLORÉES

PAR LES COLORIMÈTRES

SYNTHÈSE

Présentée et publiquement soutenue à l'Ecole supérieure de Pharmacie de Montpellier

LE 20 MARS 1889

PAR

L. BEAUMONT

Né à AUBIGNÉ (Deux-Sèvres)

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1re classe

MONTPELLIER

CABIROU FRÈRES & Cie

Imprimeurs-éditeurs des *Grands Annuaires du Midi*

19, COURS GAMBETTA, 19

1889

DOSAGE

DES

SUBSTANCES COLORÉES

PAR LES COMBINAISONS

SYNTHÈSE

Thèse présentée et publiquement soutenue à l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier

LE 30 JUIN 1880

POUR

L. BEAUMONT

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1re classe

MONTPELLIER
C. ADROU, FRÈRES & C.
Imprimeurs-Libraires de l'Académie de Médecine, de la Faculté de Médecine, etc.
15, Grande Rue Jean-Jacques, 15
1880

École Supérieure de Pharmacie de Montpellier

Professeurs

MM. J. E. DIACON (I. P. ✿), DIRECTEUR, *Chimie générale.*
F. JEANJEAN (I. P. ✿) ..... *Chimie analytique et Toxicologie.*
L. SOUBEIRAN ✠✠✠✠..... *Pharmacie.*
A. IMBERT (A. ✿)..... *Physique.*
N. ..... *Histoire naturelle des médicaments.* / *Botanique.*

Cours complémentaires et auxiliaires

MM. GAY, chargé du cours..... *Histoire naturelle des médicaments.*
MASSOL, chargé du cours..... *Minéralogie et Hydrologie.*
COURCHET, chargé du cours... *Matière médicale.*
MASSOL, agrégé..... *Chimie minérale.*
COURCHET, agrégé..... *Organographie.*
GAY, agrégé..... *Pharmacie chimique.*

Agrégés

MM. G. MASSOL (A. ✿).
L. COURCHET (A. ✿).
F. GAY.

Secrétaire : H. GOT (I. P. ✿).
Secrétaire honoraire : F.-J. BLAISE (I. P. ✿).

NOTA. — L'École de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

École Supérieure de Pharmacie de Montpellier

Professeurs

MM. J. L. DAGUIN (I. ✠), Doyen..... Chimie générale.
L. HEAN (I. ✠)..... Chimie analytique et Toxicologie.
L. SOUBEIRAN ✠✠✠..... Pharmacie.
A. TARBERT (A. ✠)..... Physique.
X. ..... Histoire naturelle des médicaments.
Botanique.

Cours complémentaires et auxiliaires

MM. GAY, chargé du cours..... Histoire naturelle des médicaments.
MASSOL, chargé du cours..... Minéralogie et Hydrologie.
COURCHET, chargé du cours..... Matière médicale.
MASSOL, agrégé..... Chimie minérale.
COURCHET, agrégé..... Organographie.
GAY, agrégé..... Pharmacie chimique.

Agrégés

MM. G. MASSOL (A. ✠)
L. COURCHET (A. ✠)
F. GAY.

Secrétaire : H. CAST (I. P. ✠).
Secrétaire honoraire : F. A. BLAISE (I. P. ✠).

NOTA. — L'École déclare n'accepter la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Symboses qui lui sont présentées.

A MON PÈRE

A MA MÈRE

A MA FAMILLE

A MA SŒUR

A MON FRÈRE

A MES PARENTS ET AMIS

L. BEAUMONT.

A MES MAITRES DE L'ÉCOLE DE ROCHEFORT

A M. CUNISSET

PHARMACIEN PRINCIPAL

PROFESSEUR A L'ÉCOLE DE ROCHEFORT

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

A M. MORIO

PHARMACIEN EN CHEF

PROFESSEUR A L'ÉCOLE DE ROCHEFORT

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

L. BEAUMONT.

A. M. PEYREMOL

PHARMACIEN EN CHEF DE LA MARINE EN RETRAITE

OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

A MM. LES PROFESSEURS ET AGRÉGÉS

DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

L. BEAUMONT.

A MES MAITRES DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE

A M. PEYREMOL

PHARMACIEN EN CHEF DE LA MARINE EN RETRAITE

OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

A M. GUINARD

PHARMACIEN DE 1re CLASSE

PROFESSEUR DE BOTANIQUE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

A MM. LES PROFESSEURS ET AGRÉGÉS

DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

A M. MORIO

PHARMACIEN DE 1re CLASSE

PROFESSEUR DE PHARMACIE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE

L. BEAUMONT.

L. BEAUMONT

INTRODUCTION

La nature fournit un grand nombre de substances tant organiques qu'inorganiques possédant une couleur particulière à chacune d'elles. Ces substances sont d'un usage fréquent dans les arts, les sciences ou l'industrie.

Comme il importe souvent de savoir si un corps coloré, considéré soit par lui-même, soit comme produit industriel, possède bien le titre qui lui correspond au point de vue de la pureté, ou bien encore si on veut le doser dans un produit d'une autre nature, comme un minerai ou un alliage, ou tout autre mélange ou combinaison ; pour arriver à ce but, il existe un procédé d'une haute et incontestable valeur : c'est l'analyse chimique.

Mais certaines substances colorées, comme les matières tinctoriales extraites des végétaux dont la composition chimique est mal définie, échappent aux moyens d'investigation de l'analyse chimique, et leur dosage par ce procédé étant impossible, on s'est adressé à la méthode colorimétrique.

Cette méthode, basée sur la proportionnalité qui existe

entre la puissance de coloration et le poids du colorant sous le même volume, permet d'apprécier la valeur d'un échantillon tinctorial.

Les savants qui ont développé ce principe pour en faire un mode de dosage, ont construit des appareils spéciaux portant le nom de *colorimètres*.

Plusieurs de ces appareils reposent sur des principes différents, mais arrivent tous au même résultat. On connaît aussi un colorimètre construit d'une façon toute spéciale, destiné à mesurer la couleur de l'urine. Nous donnerons ultérieurement tous les renseignements nécessaires sur ces appareils.

Mais toutes les recherches déjà faites dans cette voie ne portent absolument que sur les matières tinctoriales issues des végétaux (rocou, cochenille, indigo, garance). Des essais ont été faits sur le fer, l'acide salicylique, le sang.

A la fin de l'année 1886, inspiré des idées et des conseils de M. Cunisset, pharmacien principal de la marine, professeur de physique à l'Ecole de médecine et de pharmacie navales de Rochefort, nous nous sommes demandé si cette méthode colorimétrique ne pourrait pas être avantageusement appliquée aux sels métalliques colorés. Nous avons dirigé nos recherches dans cette voie, et les résultats obtenus sont satisfaisants ; ils permettent d'atteindre une approximation relative qui rivalise avec celle obtenue par l'analyse chimique.

Généralisant ensuite le principe, nous l'avons étendu à certains sels de la chimie organique, dont quelques-uns, bien que n'ayant pas de couleur propre à eux-mêmes, donnent, sous l'action de certains réactifs, des colorations particulières qui nous ont permis d'en faire le dosage. Les matières colorantes dérivées de la houille, certains liquides de l'économie animale, les teintures alcooliques, les extrac-

tifs végétaux, ont suivi la loi servant de base à la colorimétrie.

Nous n'avons pas la prétention de présenter une méthode d'une exactitude rigoureuse, car elle ne pourrait atteindre ce but qu'autant que l'on aurait acquis la grande habitude de pouvoir distinguer facilement une faible différence de coloration, chose à laquelle on n'arrive qu'après un temps assez long de pratique. Nous voulons tout simplement appeler l'attention sur cette méthode d'analyse quantitative, en groupant tous les travaux faits jusqu'à ce jour sur ce chapitre. Une analyse colorimétrique, faite dans de bonnes conditions, peut permettre au chimiste praticien ou industriel de se renseigner avec assez de précision sur la valeur d'un produit considéré.

Cette méthode, applicable dans une foule de cas, peut devenir un puissant auxiliaire, partout où un dosage a besoin d'être opéré, à la toxicologie, à la métallurgie, à la chimie industrielle.

Nous exposerons tout d'abord les travaux de nos devanciers, puis nos expériences personnelles, et nous indiquerons, en temps utile, les tentatives d'essais de dosages colorimétrique, faites concurremment, tant en France qu'à l'étranger, et dont nous avons eu connaissance pendant le cours de nos recherches.

Que M. Cunisset veuille accepter nos plus sincères remerciements et l'expression de notre plus vive gratitude pour l'obligeance avec laquelle il s'est mis à notre disposition pour accepter la direction de ce travail. Nos remerciements aussi à M. Morio, Pharmacien en chef de la marine, professeur de chimie à l'Ecole de médecine navale de Rochefort, qui a mis dans les plus larges mesures ses utiles conseils à notre disposition.

Qu'il nous soit permis, avant de commencer, d'adresser

nos sentiments de vive reconnaissance à MM. les Professeurs et Agrégés de l'Ecole supérieure de pharmacie de Montpellier, pour la bienveillance qu'ils nous ont accordée pendant le cours de nos examens.

DOSAGE

DES

SUBSTANCES COLORÉES

PAR LES COLORIMÈTRES

CHAPITRE Ier

MATIÈRES TINCTORIALES TIRÉES DES ANIMAUX ET DES VÉGÉTAUX. — COLORIMÈTRES EN USAGE

§ Ier. Cochenille

Colorimètre de Houton-Labillardière. — La cochenille est une matière colorante rouge fournie par un insecte de l'ordre des hémiptères, de genre *coccus*.

Ces animaux, après leur mort, se dessèchent et forment cette matière d'une couleur rouge très belle qui est la base de la laque carminée.

Pour l'essai de la cochenille, M. Letellier emploie le colorimètre de Houton-Labillardière.

Ce colorimètre se compose d'une caisse en bois dont l'intérieur est complètement noirci (fig. 1). Sur l'une des faces

se trouve une ouverture circulaire ; sur la face opposée à cette ouverture, se trouvent deux autres ouvertures rectangulaires éclairant deux tubes cylindriques gradués, suspendus dans l'intérieur de la caisse et retenus à la partie supérieure. M. Houton-Labillardière prend 0 gr. 50 de la cochenille à essayer et 0 gr. 50 d'une cochenille comme type. Ces deux échantillons sont traités pendant une heure par 1 kilogramme d'eau distillée, additionnée de 10 gouttes d'une solution d'alun. On remplit ensuite chacun des deux tubes du colorimètre jusqu'au 100e degré, l'un de solution type, l'autre de la solution d'essai, et on compare les teintes.

A la plus foncée, on ajoute de l'eau jusqu'à ce que les teintes soient identiques ; puis on lit sur le tube dans lequel on a ajouté l'eau le nombre des parties de liquide qu'il contient. Ce nombre, comparé au volume 100 de la liqueur contenue dans l'autre tube, indique le rapport entre le pouvoir colorant et la qualité relative des deux cochenilles. Si, par exemple, il faut ajouter à la solution type 50 parties d'eau pour l'amener à la même nuance que l'autre, la qualité relative des deux cochenilles, proportionnelle à leur pouvoir colorant, sera dans le rapport de 150 à 100,

§ II. **Garance**

La garance est une matière colorante très employée en teinture dans la fabrication des indiennes et dans la préparation de laques pour la peinture.

Le commerce est loin de l'offrir toujours pure ; elle peut être falsifiée soit par de l'eau, soit par des matières minérales ou végétales.

La fraude de la garance par les substances organiques, plus appréciable au teinturier que la première, est très difficile à

spécifier, du moins quant à la nature des substances qui ont servi à la falsifier. Le plus souvent, on ne peut reconnaître qu'il y a mélange. Aussi faut-il toujours déterminer la valeur tinctoriale de la garance. Trois moyens ou essais principaux sont employés dans ce but par M. Girardin.

Le premier essai, dont nous nous occuperons seulement, consiste à déterminer le pouvoir colorant, au moyen du colorimètre de Houton-Labillardière, tel qu'il a été modifié par M. Salleron.

Colorimètre de Salleron (fig. 2). — Ce colorimètre se compose d'une boîte C, ayant la forme d'une pyramide tronquée fixée sur un pied dont la tige peut se raccourcir ou s'allonger à volonté. La partie postérieure de la boîte est ouverte, et porte en *a* une échancrure qui permet au visage de s'y appliquer facilement pour faire les observations. La partie antérieure porte deux plaques métalliques noircies, portant chacune, de façon à se correspondre, deux fentes longitudinales et parallèles F et F', éclairées par un miroir réflecteur R, qui renvoie la lumière diffuse dans l'intérieur de l'instrument. L'inclinaison de ce miroir est réglée à volonté au moyen d'une charnière et d'une vis de pression.

Entre les deux plaques métalliques, on peut glisser à volonté une cuve en verre à deux compartiments égaux rectangulaires, T et T'. Ils reçoivent toute la lumière que laissent passer les fentes F et F', ce qui donne à la partie inférieure de la cuve une transparence complète. Un support S, fixé sur la boîte, sert à suspendre au-dessus du compartiment T une burette de Morh B, graduée en dixièmes de centimètres cubes et qu'on remplit d'eau.

Un tube creux A', descendant jusqu'au fond du même compartiment T, est fixé à la branche verticale mobile A, en même temps qu'il est ajusté au tube en caoutchouc B, par lequel on peut

insuffler de l'air, de manière à faire barboter ce fluide dans le liquide du compartiment. C'est là un véritable agitateur.

Dans ces conditions, si les vases T et T' reçoivent chacun un même volume d'un liquide coloré, soit 10 centimètres cubes, leur teinte, vue à travers les fentes F et F' ; par le grand orifice de la boîte, aura la même intensité ; si, au contraire, le compartiment T reçoit un liquide plus coloré que le compartiment T', on pourra affaiblir la teinte du premier et la rendre égale à l'autre en intensité, en y instillant de l'eau goutte à goutte au moyen de la burette B, et en prenant soin de rendre le mélange bien homogène en faisant jouer l'insufflateur B.

Quand on juge que les deux teintes sont bien égales, il suffit de lire sur la burette graduée la dépense d'eau qu'on a fait tomber en T', pour juger de l'intensité relative des liquides mis en expérience. Si, leur volume primitif étant de 10 centimètres cubes, on a ajouté en T 3 centimètres cubes d'eau, leur somme, 13 centimètres cubes, indique que l'intensité de coloration du liquide T est à celle du liquide mis en T' comme 13 est à 10.

Lors donc qu'on veut faire un essai colorimétrique d'une garance, comparativement à un échantillon type, on prépare des liquides comme il est dit au premier essai, et on les place à volumes égaux dans la cuve double du colorimètre pour agir, comme il vient d'être recommandé.

1er Essai. — On fait sécher à 100° la garance type et la garance à examiner ; on tient compte des proportions respectives d'eau hygrométrique qu'elles renferment. On prend ensuite 25 grammes de chaque échantillon, dont on évalue la proportion des matières solubles, sucrées et mucilagineuses, au moyen de deux lavages préliminaires, faits chacun avec 250 grammes d'eau à 20° qu'on laisse en macération pendant trois heures. On compare ensuite au colorimètre les liquides provenant de trois décoctions de 5 grammes de chacune des deux

garances avec 40 pp. d'eau et 6 pp. d'alun, qu'on fait bouillir pendant un quart d'heure. Après chaque décoction, on a le soin de laver le marc avec 2 pp. d'eau chaude.

2me *Essai*. — Il consiste à trouver la faculté tinctoriale au moyen d'une opération de teinture.

3me *Essai*. — Il a pour but de déterminer la quantité absolue de pouvoir colorant.

Ces différents essais se font toujours comparativement, en prenant comme type une garance préparée avec soin.

On doit toujours contrôler un des essais de cette nature par un autre et voir si l'on obtient des résultats identiques.

§ III. **Indigo**

L'indigo est une matière colorante bleue que l'on extrait par fermentation des feuilles de diverses plantes des genres *Indigofera*, *Isatis* et *Nerium*; on le trouve aussi dans les feuilles du *Polygonum tinctorium* et de l'*Eupatorium tinctorium*.

Il se présente en pains cubiques d'un beau bleu violacé.

Le commerce en fournit plusieurs variétés.

Sa composition a été déterminée par Chevreul ; elle renferme de nombreux éléments.

C'est une matière tinctoriale des plus employées.

Non seulement les indigos sont fraudés à l'aide de substances étrangères, mais leur richesse en indigotine dépend de leur mode de préparation, de leur provenance, etc. Il est donc nécessaire de les examiner au point de vue chimique, et ensuite d'avoir recours à un essai colorimétrique. Le colorimètre de Duboscq convient parfaitement pour ce genre d'expérience.

Colorimètre de Duboscq. — Cet instrument se distingue des colorimètres imaginés jusqu'à présent, en ce qu'il offre à la vue, non pas deux images successives, mais bien les images simultanées des deux liquides dont on compare les intensités de coloration. Ces deux images sont, comme dans le saccharimètre, représentées par deux demi-disques contigus, dont l'œil embrasse la circonférence totale et dont il apprécie facilement l'inégalité ou l'égalité des teintes.

Ce colorimètre (fig. 3) se compose de deux godets C et C', dans lesquels se meuvent à volonté deux tubes T et T' qu'on peut élever ou abaisser, chacun isolément, à l'aide de deux vis à crémaillère situées derrière le colorimètre, et dont le parcours est mesuré par une échelle fixe graduée en millimètres.

Les vis qui soulèvent ou descendent les tubes portent elles-mêmes un vernier qui peut donner exactement les dixièmes de millimètre.

Les godets C et C' et les tubes T et T' sont fermés à leurs bases par des opercules de verre, de manière à leur donner une transparence parfaite ; de telle sorte qu'en faisant mouvoir le miroir M, il en résulte deux images lumineuses qui subissent la réflexion totale sur deux prismes P et P', de manière à offrir à la lunette placée en A l'image des deux demi-disques déjà indiqués.

Si dans le godet C on ajoute un liquide coloré (teinture de tournesol ou autre), on n'en voit pas la couleur en regardant par la lunette A tant que le fond du tube T repose sur celui du godet C; mais si on fait marcher la vis qui correspond au tube T, de manière à le soulever plus ou moins, le liquide coloré s'interpose entre les deux fonds C et T, et l'on voit alors le demi-disque de sens opposé se colorer d'autant plus vivement que le tube T a été plus relevé ; supposons-le à une hauteur de 10 millimètres. Si alors, dans le godet C', on vient à ajouter le même liquide, en soulevant en même temps le tube T', les ima-

ges des deux demi-disques ne jouiront de la même intensité que si les deux tubes sont à des hauteurs égales (soit 10 millimètres); autrement, c'est que l'instrument ne serait pas bien réglé. Si le godet C' ne reçoit au contraire que le même liquide coloré mais étendu de son volume d'eau, alors, son intensité devenant moitié moindre, on observera que les deux demi-disques ne seront égaux en coloration que lorsque le tube T' sera à une hauteur double de celle du tube T, soit 20 millimètres. Ce qui prouve que les intensités de coloration de deux liquides sont en raison inverse de la hauteur des tubes, ou, en d'autres termes, pour deux liquides de même nature, elles sont proportionnelles aux quantités de matière colorante dissoute.

Il est facile, d'après cela, de déterminer le pouvoir colorant d'un produit quelconque, en le comparant à un type pris pour unité. Soit à établir, par exemple, la valeur d'un indigo : on prend 1 gramme de l'échantillon à examiner ; on le chauffe pendant une heure avec 10 grammes d'acide sulfurique fumant (ou acide sulfurique de Nordhausen) à + 40° ou + 50°. La dissolution étant complète, on l'étend d'assez d'eau pour faire un litre de liquide.

On prépare, d'autre part, une solution du même genre à l'aide d'un indigo type (il serait préférable d'agir sur l'indigotine pure), en employant les mêmes proportions des diverses substances et en opérant dans les mêmes conditions.

Cette dernière solution étant versée dans l'un des godets, de façon à produire une teinte déterminée, on ajoute dans le deuxième godet l'autre solution de l'indigo à titrer ; puis, en faisant mouvoir la vis qui correspond au tube qui y plonge, on arrive à obtenir l'égalité de teinte des deux demi-disques vus à travers la lunette A. En comparant les hauteurs auxquelles sont fixés maintenant les tubes T et T', les intensités de coloration des liquides dans lesquels ils sont plongés seront en raison

inverse de ces hauteurs. Supposons, par exemple, que la hauteur du tube T, correspondant à l'indigo type, pris pour unité, soit de 10 millimètres, tandis que celle du tube T', correspondant à l'indigo à titrer, soit de 23 millimètres 7, on posera la proportion :

$$\frac{23.7}{10} = \frac{1}{x}$$

d'où $x = 0.42$.

Ce qui signifie que la puissance colorante de l'indigo soumis à l'essai n'est que les 42 centièmes de l'indigo type, ou, en d'autres termes (en divisant 100 par 42), qu'il en faudrait 2 pp. 38 pour colorer autant que le ferait 1 pp. d'indigo type.

Après cet essai colorométrique, on procède aux essais chimiques propres aux dosages de l'indigotine.

§ IV. Rocou

Le rocou s'extrait des fruits du *Bixa orellana* et porte plusieurs noms : *Ruka*, *Uruka*, *Ornotto*, *Atiala*, *Terra orleana*, etc.

Cette matière se trouve dans le commerce en pâte molle, ou en gâteaux aplatis enveloppés dans des feuilles de balisier, de bananier ou de roseau. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Sa composition a été déterminée par M. John. Il est très employé dans la teinture sur lin, coton et surtout la soie; il sert à préparer quelques couleurs à l'eau et à l'huile, à colorer les vernis, les huiles, le beurre, le fromage. En pharmacie, on en fait usage pour colorer certains onguents et emplâtres.

Le rocou est souvent fraudé ; ces falsifications ont été cons-

tatées par M. Girardin, de Rouen, qui a en même temps indiqué les procédés pour les reconnaître.

On emploie d'abord le microscope et l'incinération.

On apprécie ensuite la richesse tinctoriale du rocou au moyen d'une opération de teinture et du colorimètre.

L'essai colorimétrique sert toujours comme moyen de contrôle à l'essai tinctorial.

En dehors des instruments de ce genre déjà décrits, on connaît encore le colorimètre de Collardeau. Voici la description qu'en donne M. Salleron :

« Cet instrument se compose de deux lunettes absolument semblables l'une à l'autre, accouplées sur un trépied et dont les axes convergent sous un angle tel que l'observateur, en les plaçant à distance convenable, puisse aisément voir d'un œil à travers les deux lunettes à la fois.

» Chacune de ces deux lunettes est formée de deux tubes concentriques fermés par des disques de verre et glissant à frottement l'un dans l'autre, le verre du tube extérieur *a* ou *b*, pouvant s'appliquer exactement sur celui du tube intérieur *c*. Celui-ci est appelé *enveloppe* ; le premier est désigné sous le nom de *lunette*. Ce dernier porte des divisions métriques qui donnent à l'observateur la mesure de l'écartement des verres, et par conséquent de la couche de liquide interposée.

» L'opération consiste en principe à comparer entre elles deux solutions tinctoriales : l'une prise pour type, et l'autre de même espèce, qu'il s'agit d'apprécier ; l'appréciation de cette dernière résulte du plus ou moins d'épaisseur qu'il faut donner à la couche interposée, pour l'amener au même degré d'opacité que la première. Ce degré est indiqué par l'allongement de la lunette et représente la proportion inverse des pouvoirs colorants respectifs des deux solutions. »

Pour procéder à l'examen d'un rocou, on prépare une dis-

solution de 0 gr. 50 de cette substance préalablement desséchée à × 100° dans 50 gr. d'alcool.

Après 12 heures de contact, on décante la liqueur, fortement colorée, et on la remplace par une égale quantité d'alcool qu'on laisse en contact pendant le même temps. Il faut 350 grammes d'alcool pour épuiser un rocou, c'est-à-dire, faire sept opérations semblables à la première. On répète la même opération sur un rocou pris pour type. On compare alors ces deux liqueurs alcooliques entre elles, en mettant séparément un certain volume de chacune d'elles dans les deux enveloppes du colorimètre. Alors, enfonçant plus ou moins la lunette *a* dans le liquide du rocou pris pour type, pour en obtenir une certaine intensité de teinte, on fait mouvoir la lunette *b* dans l'enveloppe qui contient la liqueur alcoolique du rocou à essayer, jusqu'à ce que l'on obtienne une intensité de teinte semblable à celle du tube *a*, ce dont on juge en regardant les deux tubes par l'extrémité *c*. En lisant sur les deux lunettes le nombre des divisions qui restent hors des enveloppes, on a, par-là, la mesure de l'épaisseur des colonnes liquides; or, le pouvoir colorant des rocous sera en raison inverse de celles-ci. Que le tube *a* correspondant au rocou type présente, par exemple, dix divisions en dehors, tandis que le tube *b* en offrira 13, le rapport $\frac{13}{10} = 0{,}77$ exprimera le pouvoir colorant du rocou soumis à l'essai. Ce pouvoir sera donc égal à 77 lorsque celui du rocou type sera représenté par 100.

Il est évident qu'avec les autres colorimètres on arriverait aux mêmes résultats.

Les colorimètres que nous venons de passer en revue sont de deux sortes :

Les uns, ceux de Collardeau et de Duboscq, sont basés sur la variabilité de l'épaisseur sous laquelle on considère les liquides colorés soumis à l'expérience. Cette épaisseur est en raison inverse du pouvoir colorant.

Dans les autres, ceux de Houton-Labillardière et de Salleron, l'épaisseur reste toujours la même. On ne considère que le volume d'eau qu'il faut ajouter au plus coloré pour le ramener à la même teinte que celui auquel on le compare. C'est donc là un véritable dosage volumétrique.

C'est à ces derniers que nous avons donné la préférence, et parmi eux nous avons choisi celui de Houton-Labillardière modifié par Salleron, tel qu'il a été décrit au paragraphe «Garance». Ce choix a été motivé tout d'abord par la facilité avec laquelle on peut le construire, et ensuite parce qu'il permet de faire un véritable dosage volumétrique.

A la suite de nombreux essais que nous avons pratiqués sur les substances colorées, nous avons reconnu qu'une trop grande quantité de lumière, renvoyée par le miroir adapté au colorimètre de Salleron, peut dans certains cas gêner, et nous avons, tout en conservant le miroir réflecteur, interposé, entre les rayons de lumière qu'il renvoie et les fenêtres qui éclairent les deux compartiments de la cuve, une lame de verre dépoli très mince, qui atténue de beaucoup l'éclat de la lumière réfléchie, nuisible dans le cas où on aurait affaire à des solutions de faibles teintes. Une feuille de papier mince peut même remplacer cette lame de verre dépoli.

Nous nous sommes toujours bien trouvé de cette légère modification, qui peut être introduite sans aucun inconvénient.

Formules générales applicables au colorimètre Salleron. — La coordination des résultats donnés par le colorimè-

tre de Salleron a toujours été si parfaite, que nous avons songé à les réunir tous dans deux formules qui, par un calcul très simple, donnent tout de suite en poids la proportion de colorant contenue dans une liqueur, connaissant le titre de la liqueur type servant de base aux opérations.

Deux cas à considérer :

1° La liqueur type est moins colorée que la liqueur à essayer, et cela sous des volumes égaux.

En appelant x la proportion à chercher dans un volume V ; p le titre de la solution type ou le poids de colorant contenu dans celle-ci, et n le nombre des centimètres cubes d'eau ajoutés à la solution la plus colorée ; x est donné par la relation suivante ;

$$x = \frac{(V + n)\,p}{V}$$

2° La liqueur type est plus colorée que la liqueur à essayer.

Alors, les lettres précédentes conservant leur même signification,

$$x = \frac{V\,p}{V + n}$$

Ces formules appliquées dans tous les cas signalés plus loin ont donné des résultats conformes à ceux de l'expérience.

Pour faire l'étude des diverses substances colorées, nous avons cru devoir suivre l'ordre indiqué par le tableau ci-dessous, ordre qui nous a paru le plus rationnel :

1er Groupe. — MATIÈRES MINÉRALES.

1re Classe. — *Métalloïdes.*

I. — Iode.
II. — Brome.

2me Classe. — *Métaux.*

I. — Cuivre.
II. — Fer.
III. — Nickel.
IV. — Chrome.
V. — Manganèse.
VI. — Cobalt.
VII. — Uranium.

2me Groupe. — MATIÈRES ORGANIQUES.

1re Classe. — *Produits tinctoriaux issus des végétaux et matières colorantes dérivées de la houille.*

I. — Cochenille.
II. — Garance.
III. — Indigo.
IV. — Rocou.
V. — Matières colorantes dérivées de la houille.

2me Classe. — *Acides et sels organiques de composition définie.*

I. — Acide picrique et picrates.
II. — Tartrate ferrico-potassique.
III. — Ferricyanure de potassium.
IV. — Acide salicylique.

3me Classe. — *Liquides de l'économie animale.*

I. — Lait.
II. — Sang.

III. — Urine.
IV. — Albumine.

4me Classe. — *Teintures alcooliques, extraits végétaux, œnolès.*

I. — Alcoolés.
II. — Alcoolatures.
III. — Extraits.
IV. — Œnolès.

1er GROUPE

MATIÈRES MINÉRALES

1re CLASSE. — *Métalloïdes*

§ I. Iode

L'iode est un corps solide, cristallisé en paillettes violettes, paraissant noires par réflexion.

Son hydracide, l'acide iodhydrique, donne avec les métaux des sels parfaitement définis, dont l'usage en médecine est très répandu : les iodures.

Les iodures alcalins seuls sont solubles dans l'eau; les autres y sont insolubles.

L'iode métalloïdique est aussi employé à l'état naturel pour faire des inhalations ; il sert aussi à préparer un grand nombre de produits pharmaceutiques à base d'iode.

Cet iode peut être sophistiqué de nombreuses façons : soit par des corps ayant le même aspect que lui, soit qu'il contienne de l'eau, ce qui abaisse son titre, c'est-à-dire qu'il ne contient plus réellement 100 pour 100 d'iode pur.

Outre la méthode chimique, qui donne d'excellents résultats, la méthode colorimétrique donne aussi une très grande approximation.

Dosage de l'iode métalloïdique. — Nous nous servirons, comme dissolvant de l'iode métalloïdique, d'une solution d'iodure de potassium dans l'eau dont voici la formule :

Iodure de potassium. . . 10 gr.
Eau distillée. . . . . q. s. pour faire 1000 cc.

Si l'on fait une solution contenant un certain poids P déterminé dans un volume V connu d'eau iodurée, on obtiendra une certaine coloration ; si, prenant un même poids P de l'iode à essayer et qu'on le dissolve dans un volume V égal au précédent d'eau iodurée, et que l'on obtienne la même coloration, on est certain que l'iode à essayer est pur. Si l'on obtient avec l'iode à analyser une teinte plus faible que la précédente, on peut être certain que l'iode a un titre inférieur à celui qu'il devrait avoir.

Les suivants vont montrer jusqu'à quel point on peut titrer l'iode.

Après avoir préparé les solutions suivantes :

(1)	Iode	0 gr. 005
	Eau iodurée.....	100 gr.
(2)	Iode	0 gr. 010
	Eau iodurée.....	100 gr.
(3)	Iode	0 gr. 015
	Eau iodurée.....	100 gr.
(4)	Iode	0 gr. 020
	Eau iodurée.....	100 gr.
(5)	Iode	0 gr. 025
	Eau iodurée.....	100 gr.

et les comparant au colorimètre, en ajoutant au liquide le plus coloré de l'eau iodurée, nous avons constaté que, en mettant dans chaque compartiment 10 cc. de chaque solution, il a fallu ajouter 10 cc. d'eau iodurée aux 10 cc. de la solution (2), pour avoir la même coloration que présentent les 10 cc. de la solution (1). Puis, conservant comme type la solution (1),

nous avons ajouté 20 cc. d'eau iodurée aux 10 cc. de la solution (3), pour avoir l'égalité de teinte, avec 10 cc. de la solution (1). Et de même, ajouter 30 cc. aux 10 cc. de la solution (4), et 40 cc. d'eau iodurée à la solution (5), pour les ramener à la même coloration, que les 10 cc. de la solution (1).

Comme on le voit, les divers titres des solutions mentionnées plus haut, sont bien dans les rapports $\frac{20}{10}$, $\frac{30}{10}$, $\frac{40}{10}$ et $\frac{50}{10}$, en prenant comme point de départ la solution (1) ; car, en effet,

$$\frac{0,010}{0,005} = \frac{20}{10}$$

$$\frac{0,015}{0,005} = \frac{30}{10}$$

$$\frac{0,020}{0,005} = \frac{40}{10}$$

$$\frac{0,025}{0,005} = \frac{50}{10}$$

En applicant la formule $x = \frac{(V + n)\,p}{V}$ et prenant $p = 0,005$, qui est le titre de la liqueur type, on tombe sur les mêmes résultats.

En outre, si, supposant que (2) soit la solution type, et qu'on lui compare la solution (1), x sera donné par la formule $\frac{V\,p}{V + n}$; remplaçant les lettres par leur valeur, $x = 0,005$, ce qui est bien le chiffre cherché. Si, en prenant comme type successivement les liqueurs (3), (4) et (5), et qu'on cherche la liqueur (1), x est toujours donné par la même formule.

Nous donnons ce raisonnement et ces détails une fois pour toutes. Toutes les recherches suivantes ont été conduites de la même façon et avec la même méthode.

Voilà donc un moyen pratique de doser l'iode en solution.

L'approximation est même assez grande, puisque, ayant affaire à une burette graduée en dixièmes de centimètres cubes, et opérant sur des solutions ainsi faites, le dixième de cent. cube correspond à une quantité d'iode égale à $\frac{0\text{ gr. }005}{10 \times 10} = 0$ gr. 00005, c'est-à-dire que l'approximation peut se faire à 5 centièmes de milligramme près dans le cas où nous opérons.

Ces différents chiffres montrent l'évidence des rapports, et que le dosage de l'iode par la colorimétrie est possible et permet d'atteindre une exactitude suffisante.

Dosage de l'iode des iodures. — Un procédé de dosage colorimétrique de l'iode des iodures a été déjà indiqué par M. Struve ; il a surtout pour but de rechercher ce corps et de le titrer dans l'urine.

Voici en substance en quoi consiste ce procédé :

A. *Principe de la méthode.* — Si l'on prépare une solution d'iodure de potassium de richesse connue et si, à des quantités différentes et déterminées de celle-ci, on ajoute des volumes égaux de sulfure de carbone, puis quelques gouttes d'acide azotique rouge fumant, tout l'iode est, comme on le sait, mis en liberté et absorbé après agitation par le sulfure de carbone. On obtient ainsi une échelle colorée dont les différents degrés renferment des quantités connues d'iode, et avec lesquelles on compare les couleurs obtenues en dosant l'iode.

B. *Préparation de l'échelle colorée.* — Struve se sert d'une solution de 1 gramme d'iodure de potassium dans 1000 cc. d'eau ; 1 gramme de cette solution contient par conséquent 0 gr. 001 d'iodure de potassium ou 0 gr. 00076 d'iode.

La burette employée est divisée de telle sorte que 21 gouttes de la solution correspondent à 1 cc., et on emploie à chaque fois 5 cc. de sulfure de carbone.

Après avoir mis l'iode en liberté avec quelques gouttes d'acide azotique fumant et l'avoir dissous dans le sulfure de carbone par agitation avec ce liquide, on élimine l'acide par décantation avec de l'eau distillée, et l'on obtient ainsi, sous une couche d'eau pure, des quantités égales de sulfure de carbone, qui sont colorées par des proportions différentes mais déterminées d'iode. Toutes les solutions normales sont ensuite enfermées sous une mince couche d'eau dans des tubes de verre blanc bien propres d'une longueur de 15 centim. avec un diamètre de 8 millim. et scellés à la lampe. Les tubes étant bien propres et exempts notamment de matières organiques, les nuances se conservent pendant longtemps sans altération notable, si on a le soin de les mettre à l'abri des rayons solaires directs, c'est-à-dire si on les place dans un lieu frais et sombre.

Struve s'est servi de l'échelle suivante :

Nombre de gouttes de la solution normale D'IODURE DE POTASSIUM	IODURE DE POTASSIUM	IODE
1	0,000048	0,000036
2	0,000096	0,000072
3	0,000144	0,000108
4	0,000192	0,000144
6	0,000288	0,000216
8	0,000384	0,000288
10	0,000480	0,000360
12	0,000576	0,000432
14	0,000672	0,000504
18	0,000860	0,000648
21	0,001000	0,000756
30	0,001440	0,001080

Ce procédé a surtout pour but de doser l'iode dans les urines, quand une personne a été soumise à un traitement iodé. On l'y trouve à l'état d'iodure de potassium ou de sodium.

Lors de la détermination de l'iode dans l'urine, on verse le sulfure de carbone coloré dans un petit tube qui a les mêmes dimensions que ceux des solutions normales, et ensuite on compare la couleur avec l'échelle, en plaçant le tube sur un morceau de papier blanc et regardant le liquide par réflexion.

C. *Pratique de l'analyse.* — Dans un petit flacon en forme de poire, d'une capacité de 50 cc. et muni d'un bouchon de verre fermant bien, on verse 20 cc. d'eau aussi froide que possible, puis 1 cc. de l'urine à essayer et enfin 5 cc. de sulfure de carbone. On agite légèrement, puis avec une pipette on fait tomber dans le mélange quelques gouttes d'acide azotique fumant. Si on agite et qu'on abandonne le tout au repos, le sulfure de carbone se rassemble rapidement au fond du tube. On soulève le bouchon avec précaution, on remplit le tube avec de l'eau aussi froide que possible, on agite, on laisse reposer et à l'aide d'un petit siphon ou décante l'eau acide. On lave ainsi deux ou trois fois avec de l'eau le sulfure de carbone, et l'expérience est alors assez avancée pour que l'on puisse verser le liquide dans un petit tube préparé d'avance, afin de comparer avec l'échelle de sulfure de carbone coloré. Mais si l'on doit employer pour l'expérience une plus grande quantité d'urine, par exemple, 10 cc. ou 100 cc., il faut d'abord évaporer ce liquide presque à sec au bain-marie après addition de potasse caustique, puis ajouter au résidu brun foncé une solution concentrée de chlorure d'ammonium, et chauffer de nouveau jusqu'à ce que le liquide ait une réaction nette et ne sente plus l'ammoniaque. Lorsque ce point est atteint, on verse le liquide refroidi dans le petit flacon, et l'on effectue la séparation et le dosage de l'iode comme il a été dit précédemment.

Si cependant le sulfure de carbone ne se présente pas sous forme d'une masse cohérente, ce qui, il est vrai, arrive rarement. il suffit d'évaporer à sec au bain-marie le volume déterminé d'urine après addition d'hydrate de potasse, puis de carboniser le résidu, de l'épuiser par l'eau et d'essayer comme précédemment la solution filtrée ainsi obtenue après l'avoir neutralisée par ébullition avec du chlorure d'ammonium.

— La méthode de M. Struve est certainement un excellent procédé, qui agit en déterminant la quantité d'iode comprise entre deux termes fixés par une échelle. On saura ainsi qu'une urine ou une solution quelconque contient plus ou moins d'iode que les deux termes entre lesquels elle se trouve comprise.

Pour doser l'iode des iodures au moyen du colorimètre de Salleron, et obtenir des solutions colorées par l'iode, nous déplaçons celui-ci de ses combinaisons, et nous le dissolvons ensuite dans l'eau iodurée par l'iodure de potassium comme nous l'avons fait précédemment.

L'iode est ici déplacé au moyen du chlorure ferrique. Dans un ballon on ajoute à la solution d'iodure un léger excès de chlorure ferrique ; on chauffe, l'iode déplacé est volatilisé, et au moyen d'un tube à dégagement on le recueille dans de l'eau iodurée. Il s'y dissout et la colore en jaune-brun. Au bout d'un certain temps, quand il ne se dégage plus d'iode, on fait passer dans le ballon un courant d'acide carbonique qui entraîne les dernières vapeurs d'iode, qui vont ainsi se dissoudre dans l'eau iodurée. En chauffant encore, on s'aperçoit s'il n'y a plus d'iode.

Nous obtenons ainsi une quantité d'iode dissoute dans un volume connu d'eau iodurée. Nous retombons alors dans le cas du dosage de l'iode métalloïdique. On compare cette solution à une autre de titre connu et prise pour type, et on peut facilement ainsi déterminer l'iode contenu dans la liqueur à analyser.

Sur un poids déterminé d'iodure analysé, et connaissant sa teneur en iode, on détermine facilement le poids réel d'iodure pur qui existe dans l'échantillon, et de cette façon on verra si l'iodure est pur.

Pour l'urine, on peut aussi déplacer l'iode au moyen du chlorure ferrique. On n'aura qu'à se servir de la dernière solution filtrée indiquée dans la méthode de M. Struve.

Des expériences faites sur les iodures de potassium et sodium nous ont donné des résultats conformes à ceux déjà acquis et soumis aux mêmes lois.

Disons tout de suite que les expériences ont été faites sur d'autres solutions de titres différents, mais dans les mêmes rapports, sans que pour cela les résultats obtenus aient varié sensiblement. Les premiers chiffres sont donc ainsi vérifiés.

§ II. **Brome**

Au point de vue qui nous occupe, le brome, par lui-même, n'a pas une grande importance. Ses composés, les bromures, surtout les bromures alcalins, qui sont d'un usage si fréquent dans la médecine, offrent au contraire un intérêt particulier, et par-là leur dosage devient important.

Connaissant la quantité de brome contenue dans un bromure à essayer, il est facile de déterminer à quelle quantité de bromure pur il correspond. Tout revient donc à isoler le brome de ses combinaisons, et le doser à l'état métalloïdique après l'avoir dissous dans un liquide approprié.

Nous déplaçons le brome au moyen d'un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique, le bromure est décomposé, et tout le brome est mis en liberté. La réaction se fait à chaud dans un ballon comme nous l'avons fait pour l'iode, et

on chasse les dernières traces de brome, au moyen d'un courant d'acide carbonique ou par une simple insufflation. Le brome est recueilli dans de l'eau alcoolisée à 30 °/₀, où il se dissout entièrement.

Il ne reste plus ensuite qu'à comparer cette solution à une solution de brome titrée prise pour type, et déterminer ainsi la quantité de brome volatilisé. Nous retombons alors dans le cas du dosage direct du brome.

Dosage direct du brome. — Nous l'avons pratiqué sur les solutions suivantes :

(1)	Brome.....	0 gr. 01
	Eau alcoolisée à 30 0/0.....	100 cc.
(2)	Brome.....	0 gr. 02
	Eau alcoolisée à 30 0/0.....	100 cc.
(3)	Brome.....	0 gr. 03
	Eau alcoolisée à 30 0/0.....	100 cc.
(4)	Brome.....	0 gr. 04
	Eau alcoolisée à 30 0/0.....	100 cc.
(5)	Brome.....	0 gr. 05
	Eau alcoolisée à 30 0/0.....	100 cc.

Comparant successivement les liqueurs (2), (3), (4) et (5) à la liqueur (1), prise pour type, il a fallu ajouter successivement à chacune d'elles, en opérant toujours sur 10 cc. de chaque solution, 10 cc. d'eau alcoolisée à 30 °/₀ à la liqueur (2), 20 cc. d'eau alcoolisée à la liqueur (3), puis 30 cc. et 40 cc. d'eau alcoolisée aux liqueurs (4) et (5), pour avoir l'identité de teinte avec la liqueur (1). Ces rapports sont donc égaux à ceux des poids respectifs de chaque solution, considérés dans les mêmes conditions, et là, comme pour l'iode, le principe est encore applicable.

Les formules appliquées comme nous l'avons fait pour l'iode donnent des résultats qui corroborent ceux de l'expérience.

Si, prenant successivement pour types les solutions (2), puis (3), puis (4) et enfin (5), et qu'on les compare à la solution (1), la formule $\frac{V\,p}{V+n}$ donne des résultats identiques à ceux fournis par l'expérience.

Dans le cas où nous opérons, l'approximation sera, en tenant le même raisonnement que précédemment, de :

$$\frac{0\text{ gr. }01}{10 \times 10} = 0\text{ gr. }0001$$

C'est-à-dire à 1 dixième de milligramme près.

2e CLASSE. — *Métaux*

Un certain nombre de métaux fournissent des sels colorés. Parmi ceux-ci, beaucoup sont solubles dans l'eau ou tout autre dissolvant neutre qui leur conserve la coloration propre sans l'altérer. Nous nous sommes adressé à ces derniers.

Lorsque nous aurons affaire à un alliage ou toute autre composition, il suffira donc de dissoudre un poids déterminé de l'échantillon dans un acide qui puisse donner un sel coloré, et de comparer ensuite au colorimètre.

§ I. Cuivre

Parmi les sels de cuivre colorés et solubles, nous citerons, en première ligne, le sulfate, puis l'azotate, l'acétate neutre, etc.

Nous avons choisi parmi eux le sulfate, qui est le seul ayant un grand intérêt ; sa préparation est du reste assez facile, et

c'est à l'état de sulfate que nous avons dosé le cuivre. De plus, les sels de cuivre donnent, par l'addition d'ammoniaque à leurs solutions, une coloration bleue extrêmement intense, qui peut déceler des traces infinitésimales de ce métal dans une grande quantité de liquide.

Il y aura donc deux cas à considérer :

1° *Cas des solutions fortes.* — Dans de telles solutions, la proportion du colorant est assez forte pour être aperçue directement.

Nous avons préparé cinq solutions :

(1)	Sulfate de cuivre.....	1 gr.
	Eau distillée.....	100 cc.
(2)	Sulfate de cuivre.....	2 gr.
	Eau distillée.....	100 cc.
(3)	Sulfate de cuivre.....	3 gr.
	Eau distillée.....	100 cc.
(4)	Sulfate de cuivre.....	4 gr.
	Eau distillée.....	100 cc.
(5)	Sulfate de cuivre.....	5 gr.
	Eau distillée.....	100 cc.

Nous les comparons toutes successivement à la solution (1), prise d'abord pour type, et prenant toujours des volumes égaux, c'est-à-dire 10 cc.

Les volumes d'eau ajoutés séparément aux solutions (2), (3), (4) et (5) ont été de 10 cc., 20 cc., 30 cc. et 40 cc., pour ramener chacune de ces solutions à l'identité de teinte avec la solution (1). Ces chiffres sont donc dans les mêmes rapports que les poids, et il est évident qu'un chiffre intermédiaire à ceux trouvés correspondrait exactement à un poids donné, intermédiaire des poids cités.

L'application des formules donne les mêmes résultats.

2° *Cas des solutions faibles.* — Dans de telles solutions, la proportion relative du colorant est tellement faible qu'elle ne peut être aperçue directement. Nous transformons alors le sulfate de cuivre en sulfate de cuivre ammoniacal, dont la puissance de coloration est très grande, et permet de faire le dosage du cuivre en quantité très faible.

Nous avons préparé les solutions suivantes :

(1)	Sulfate de cuivre.....	0 gr. 01
	Eau distillée.....	100 cc.
(2)	Sulfate de cuivre.....	0 gr. 02
	Eau distillée.....	100 cc.
(3)	Sulfate de cuivre.....	0 gr. 03
	Eau distillée.....	100 cc.
(4)	Sulfate de cuivre.....	0 gr. 04
	Eau distillée.....	100 cc.
(5)	Sulfate de cuivre.....	0 gr. 05
	Eau distillée.....	100 cc.

A chacune d'elles nous ajoutons quelques gouttes d'ammoniaque, et aussitôt la belle coloration bleue se manifeste.

Les comparant ensuite au colorimètre, sous des volumes égaux (10 cc.), et en suivant le même ordre que pour les solutions précédentes, nous tombons sur des résultats identiques. La proportionnalité entre les poids et les volumes existe toujours.

Seulement, ici, nous atteignons une approximation plus grande que dans les premiers cas, où elle est de

$$\frac{1 \text{ gr.}}{10 \times 10} = 0 \text{ gr. } 01$$

ou au centigramme près.

Nous pouvons dire que l'approximation est au centigramme

près, car le chiffre que nous avons choisi pour faire la solution type est à la limite de la coloration perceptible.

Dans le deuxième cas, l'approximation est de :

$$\frac{0 \text{ gr. } 01}{10 \times 10} = 0 \text{ gr. } 0001$$

ou à 1 dixième de milligramme près.

Connaissant la teneur en sulfate de cuivre d'une solution de cuivre, il est facile de déterminer la quantité de cuivre pur qui lui correspond.

§ II. **Fer**

Le fer, tant par lui-même que par ses composés, est le métal le plus répandu et dont l'usage est universel. Il donne des sels colorés, même tous le sont. Parmi les sels colorés et solubles, nous citerons le perchlorure de fer, le sulfate ferreux, le sulfate ferrique, etc.

Pour doser le fer, soit comme métal ou dans un alliage ou tout autre mélange et combinaison, nous croyons qu'il est préférable de ramener le fer à l'état de chlorure au maximum, parce que ce sel possède tout d'abord une coloration assez intense, et qu'ensuite c'est le moins altérable à l'air. On n'aura donc qu'à isoler le fer de ses combinaisons par les moyens qu'indique l'analyse chimique, et le transformer ensuite en perchlorure. Quant aux autres sels de fer, on peut toujours les ramener à l'état de perchlorure.

Lorsque le perchlorure de fer est en quantité relativement grande, sa coloration rouge-brun peut être aperçue directement. Mais, quand on se trouve en présence de très petites proportions de ce métal, la couleur jaune du perchlorure ne

pouvant plus être aperçue, la présence du fer sera rendue manifeste par l'addition de quelques gouttes de sulfocyanure de potassium, qui développe, comme on le sait, dans les solutions de sels ferriques, une couleur rouge sang caractéristique. Cette couleur est due au sulfocyanure de fer formé.

Il y a donc encore deux cas à considérer.

1° *Cas des solutions fortes.* — Nous avons opéré sur les solutions suivantes :

(1)	Perchlorure de fer.....	0 gr. 10
	Eau distillée.....	100 cc.
(2)	Perchlorure de fer.....	0 gr. 20
	Eau distillée.....	100 cc.
(3)	Perchlorure de fer.....	0 gr. 30
	Eau distillée.....	100 cc.
(4)	Perchlorure.....	0 gr. 40
	Eau distillée.....	100 cc.
(5)	Perchlorure de fer.....	0 gr. 50
	Eau distillée.....	100 cc.

Prenant la solution (1) pour type, pour ramener successivement les solutions (2), (3), (4), (5) à la même coloration qu'elle, et en prenant toujours 10 cc. de chacune, nous avons été obligé d'ajouter successivement à chacune de ces solutions 10 cc., 20 cc., 30 cc., 40 cc, d'eau. Le rapport de chaque volume ainsi formé au volume 10 cc. de la solution type est donc le même que celui qui existe entre les différents poids et celui de la solution type.

En appliquant les formules, nous trouvons les mêmes résultats.

La proportionnalité existe donc, et le dosage par ce procédé est possible.

Nous obtenons ainsi une approximation de :

$$\frac{0\text{ gr. }10}{10 \times 10} = 0\text{ gr. }001$$

ou à 1 milligramme près.

2° *Cas des solutions faibles.* — Un procédé de dosage colorimétrique pour de très faibles quantités de fer a déjà été indiqué par M. Andrew Thomson. Voici en quoi consiste ce procédé :

Cette méthode a pour objet le dosage de minimes quantités de fer dans des alliages, et permet d'apprécier 1 partie de fer dans 50,000,000 de parties d'eau, puisque l'addition de $\frac{1}{5,000,000}$ de gr. du réactif fait apparaître une coloration distincte. Le procédé repose sur la coloration rouge sang, produite par l'action des sels ferriques sur le sulfocyanure de potassium. L'argent, le cuivre et, dans quelques autres cas, le cobalt étant les seuls métaux communs qui gênent son action, il faut :

1° *Une solution de fer de titre connu.* — Pour l'obtenir, on dissout 0 gr. 7 de sulfate de fer et d'ammonium dans l'eau, on ajoute 5 cc. d'acide sulfurique dilué, on peroxyde le fer au moyen du permanganate de potassium et l'on porte le volume à 1000 cc. Chaque centimètre cube = 0 gr. 0001 de fer. Dans le cas de la présence des métaux précipitables par l'acide sulfurique (plomb, baryum), on a recours au perchlorure de fer préparé en dissolvant 1 décigramme de fil de fer fin dans l'acide chlorhydrique, ajoutant le permanganate et diluant à 1000 cc. Chaque centimètre cube de la dissolution contient : 0 gr. 0001 de fer.

2° *Une solution de permanganate de potassium* modérément diluée mais non titrée.

3° *De l'acide azotique et de l'acide chlorhydrique* dilués de 1 à 5.

4° *Une solution de sulfocyanure de potassium* contenant 10 grammes de ce sel dans 250 grammes d'eau.

5° *Deux cylindres de verre de 150 à 200 cc. de capacité* divisés par 25 cc.

On opère comme il suit :

On dissout un poids déterminé de la substance dans laquelle on veut doser le fer dans un acide approprié, puis on chasse l'excès d'acide et l'on évapore presque à siccité. On étend l'eau, on ajoute assez de la solution de permanganate pour peroxyder le fer, et l'on porte le volume à 1000 cc. Dans chacun des deux cylindres de verre on verse 5 cc. d'acide chlorhydrique ou azotique dilué, et 15 cc. de la solution de sulfocyanure, puis on ajoute une quantité mesurée de la liqueur à essayer. L'auteur rappelle que le bichlorure de mercure décolore une solution neutre de sulfocyanure ferrique, et qu'une addition d'acide chlorhydrique ou azotique fait réapparaître la coloration rouge, ces acides maintenant en dissolution le sulfocyanure mercurique.

On verse de l'eau distillée dans les cylindres jusqu'à un même trait, soit 100 cc. Si la liqueur contenait du fer, il se manifeste une belle coloration rouge, soit la même dans les deux cylindres. Sachant que chaque centimètre cube de la solution titrée de fer renferme 0 gr. 0001 de ce métal, il est aisé de calculer la quantité de fer.

Dans le cylindre d'essai, il ne faut jamais verser d'une fois que 2 ou 3 cc. au plus de liquide. La présence des acides libres rend le dosage plus exact. Une proportion assez élevée ne trouble pas la réaction.

Il ne faut pas oublier que l'étain, le mercure, etc., doivent être dissous au maximum d'oxydation.

Ce procédé est certainement très bon et très exact.

Nous avons également dirigé nos recherches sur les sels de fer ramenés à l'état de chlorure ferrique, qu'il est assez facile

d'obtenir, en agissant de la même façon qu'il est indiqué plus haut. Nous nous sommes servi de perchlorure de fer préparé d'après le Codex, et qui a été reconnu pur après analyse.

Nous en avons fait les solutions suivantes :

(1)	Perchlorure de fer.....	0 gr. 001
	Eau distillée.....	100 cc.
(2)	Perchlorure de fer.....	0 gr. 002
	Eau distillée.....	100 cc.
(3)	Perchlorure de fer.....	0 gr. 003
	Eau distillée.....	100 cc.
(4)	Perchlorure de fer.....	0 gr. 004
	Eau distillée.....	100 cc.
(5)	Perchlorure de fer.....	0 gr. 005
	Eau distillée.....	100 cc.

A chacune de ces solutions, nous ajoutons quelques gouttes d'une solution concentrée de sulfocyanure de potassium, pour développer la couleur rouge sang caractéristique.

Comparant au colorimètre, sous des volumes égaux (10 cc.), et prenant la solution (1) pour type, pour y ramener successivement les solutions (2), (3), (4), (5), quant à la coloration, nous avons ajouté successivement 10 cc., 20 cc., 30 cc., 40 cc. d'eau distillée. Tous les volumes ainsi formés étant rapportés au volume 10 cc. de la solution type, donnent des rapports égaux à ceux qui existent entre les poids des diverses solutions et le poids de la solution type.

Faisant ensuite, comme pour tous les autres corps, une contre-épreuve sur des solutions de titres différents, en doublant tous les titres par exemple, les rapports sont encore dans les mêmes conditions.

Ici encore la méthode colorimétrique peut avantageusement être appliquée.

Elle donne une approximation dans le cas où nous opérons de :

$$\frac{0 \text{ gr. } 001}{10 \times 10} = 0 \text{ gr. } 00001$$

C'est-à-dire à 1 centième de milligramme près.

§ III. **Nickel**

Le nickel étant un métal dont l'usage prend aujourd'hui de plus en plus d'extension, son titrage acquiert alors une certaine importance.

Par la méthode chimique, ce dosage présente quelques difficultés, car il est souvent accompagné d'impuretés et de métaux étrangers dont il est difficile de le débarrasser. Ses sels sont colorés en vert ; parmi ceux qui sont solubles, nous citerons le sulfate, l'azotate, le chlorure, etc. Le sulfate est celui sur lequel nous avons fixé notre choix. Il possède une très belle couleur verte intense qui peut permettre le dosage à l'aide de ce sel ; mais lorsque ce sel est en très petite quantité et que sa couleur ne peut être aperçue directement, il possède, comme le sulfate de cuivre, la propriété de se colorer fortement en bleu sous l'action de l'ammoniaque.

C'est donc à cette dernière réaction que nous nous adresserons quand nous voudrons doser de très petites proportions de nickel.

Il suffira donc, par les moyens qu'enseigne la chimie, de transformer le nickel en sulfate, de l'isoler et de le traiter ensuite comme nous allons l'indiquer.

Nous aurons encore deux cas à considérer, le cas des solutions fortes et le cas des solutions faibles.

1° *Cas des solutions fortes.* — Nous avons fait cinq solutions :

(1)	Sulfate de nickel	1 gr.
	Eau distillée	100 cc.
(2)	Sulfate de nickel	2 gr.
	Eau distillée	100 cc.
(3)	Sulfate de nickel	3 gr.
	Eau distillée	100 cc.
(4)	Sulfate de nickel	4 gr.
	Eau distillée	100 cc.
(5)	Sulfate de nickel	5 gr.
	Eau distillée	100 cc.

En opérant dans le même ordre et dans les mêmes conditions que précédemment, nous avons trouvé que les volumes d'eau distillée ajoutés à 10 centimètres cubes de chaque solution, sont dans le même rapport avec les 10 centimètres cubes de la solution type, que le sont les poids de colorant contenus dans chaque solution avec celui de la solution type.

Mêmes résultats sur des solutions de titres différents, mais dans le même rapport que le sont ceux indiqués par le tableau précédent.

On a ainsi une approximation de :

$$\frac{1 \text{ gr.}}{10 \times 10} = 0 \text{ gr. } 01$$

Ou à 1 centigramme près.

2° *Cas des solutions faibles.* — Nous en avons préparé un certain nombre aux titres suivants :

(1)	Sulfate de nickel	0 gr. 01
	Eau distillée	100 cc.
(2)	Sulfate de nickel	0 gr. 02
	Eau distillée	100 cc.

(3)	Sulfate de nickel.....	0 gr. 03
	Eau distillée	100 cc.
(4)	Sulfate de nickel.....	0 gr. 04
	Eau distillée.....	100 cc.
(5)	Sulfate de nickel	0 gr. 05
	Eau distillée	100 cc.

Nous ajoutons à chacune d'elles quelques gouttes d'ammoniaque, et aussitôt la teinte bleue caractéristique se développe.

Expérimentant absolument dans les mêmes conditions et contrôlant sur d'autres solutions de titres différents, les rapports sont encore de même nature et restent soumis aux mêmes lois.

Ici, l'approximation est encore très grande ; elle se fait à :

$$\frac{0 \text{ gr. } 01}{10 \times 10} = 0 \text{ gr. } 0001$$

C'est-à-dire à 1 dixième de milligramme près.

§ IV. **Chrome**

Tous les sels de chrome sont colorés, et parmi ceux-ci nous citerons en particulier :

Les chromates neutres ;
Les bichromates.

L'acide chromique possède, lui aussi, une très belle coloration rouge.

Ces sels et cet acide sont solubles dans l'eau, et lui communiquent leur couleur, ce qui va nous permettre d'en faire le dosage par la méthode colorimétrique. Le dosage du chrome se

fera indirectement. Connaissant la teneur d'une solution en chromate neutre, bichromate ou acide chromique, il sera facile d'en déduire la valeur en chrome.

Ce dosage pourra donc se faire sous trois états :

1° *A l'état de chromates neutres.* — Parmi les chromates neutres solubles, nous avons choisi le chromate neutre de potassium, qui possède une couleur jaune ambré très belle. On n'aura donc qu'à transformer le composé dans lequel se trouve le chrome en chromate de potasse, au moyen des réactions chimiques.

Nous avons dosé le chrome à l'état de chromate neutre dans les solutions suivantes :

(1)	Chromate de potassium	0 gr. 10
	Eau distillée.....	100 cc.
(2)	Chromate de potassium.....	0 gr. 20
	Eau distillée.....	100 cc.
(3)	Chromate de potassium.....	0 gr. 30
	Eau distillée.....	100 cc.
(4)	Chromate de potassium	0 gr. 40
	Eau distillée.....	100 cc.
(5)	Chromate de potassium.....	0 gr. 50
	Eau distillée.....	100 cc.

Les solutions (2), (3), (4), (5), prises chacune sous un volume de 10 cc., et comparées successivement à 10 cc. de la liqueur (1) prise comme type, ont exigé, pour être ramenées à l'identité de coloration avec la solution type, 10 cc., 20 cc., 30 cc., 40 cc. d'eau distillée, ajoutés à la plus colorée.

Ces volumes ajoutés chacun aux 10 cc. primitifs de la liqueur à essayer et rapportés aux 10 cc. de la liqueur de la solution type, sont dans le même rapport que les poids de chaque solution le sont avec celui de la solution type.

La vérification faite au moyen d'autres solutions de titres différents, mais dans les mêmes rapports que les précédents, a donné les mêmes résultats.

L'approximation, dans ce cas, est de :

$$\frac{0 \text{ gr. } 10}{10 \times 10} = 0 \text{ gr. } 001$$

C'est-à-dire à 1 milligramme près.

2° *A l'état de bichromates.* — Ici encore, nous avons donné la préférence au bichromate de potassium, dont la couleur est rouge-orangé. En outre, ce corps est assez important par lui-même pour que son dosage mérite de fixer l'attention.

Ce corps est soluble dans l'eau chaude.

Nous avons fait ce dosage au moyen des solutions suivantes :

(1)	Bichromate de potassium.....	0 gr. 10
	Eau distillée.....	100 cc.
(2)	Bichromate de potassium.....	0 gr. 20
	Eau distillée.....	100 cc.
(3)	Bichromate de potassium.....	0 gr. 30
	Eau distillée.....	100 cc.
(4)	Bichromate de potassium.....	0 gr. 40
	Eau distillée.....	100 cc.
(5)	Bichromate de potassium.....	0 gr. 50
	Eau distillée.....	100 cc.

En opérant dans les mêmes conditions que pour le chromate neutre, et après avoir fait les mêmes vérifications, nous avons trouvé les mêmes résultats.

On a encore une approximation à 1 milligramme près.

3° *A l'état d'acide chromique.* — L'acide chromique communique à ses dissolutions une couleur rouge-orangé très

manifeste ; sa puissance de coloration est bien plus grande que celle des deux composés que nous avons mentionnés précédemment.

En raison de son pouvoir colorant plus grand, on peut atteindre dans son dosage une exactitude plus grande, la limite des colorations perceptibles étant reculée.

Nous avons même reconnu, à la suite de nos expériences, que son pouvoir colorant était environ dix fois plus considérable que chacun des deux premiers.

Nous avons pratiqué ce dosage sur les solutions suivantes :

(1)	Acide chromique.....	0 gr. 01
	Eau distillée.....	100 cc.
(2)	Acide chromique.....	0 gr. 02
	Eau distillée.....	100 cc.
(3)	Acide chromique.....	0 gr. 03
	Eau distillée.....	100 cc.
(4)	Acide chromique.....	0 gr. 04
	Eau distillée.....	100 cc.
(5)	Acide chromique.....	0 gr. 05
	Eau distillée.....	100 cc.

La solution (1) étant prise pour type, nous avons reconnu que 10 cc., 20 cc., 30 cc., 40 cc. d'eau distillée ajoutés successivement aux 10 cc. de chaque solution (2), (3), (4), (5), ont ramené l'identité de teinte avec les 10 cc. de la solution (1).

Nous avons contrôlé ces résultats par d'autres, et nous avons vu qu'ils sont exacts.

L'approximation est, comme on le voit, plus grande qu'avec les deux autres composés du chrome. Elle est donc de :

$$\frac{0 \text{ gr. } 01}{10 \times 10} = 0 \text{ gr. } 0001$$

C'est-à-dire à 1 dixième de milligramme près.

Il y a donc tout avantage, dans le cas où on veut faire un dosage exact, à doser le chrome à l'état d'acide chromique.

§ V. Manganèse

Le seul sel de manganèse qui puisse permettre de faire le dosage de ce métal avec une assez grande exactitude est le permanganate de potassium, qui possède, comme nous le savons, une magnifique couleur violette. Comme la puissance de coloration du permanganate de potassium est considérable, c'est sous cet état que nous doserons le manganèse.

Le dosage du manganèse par la méthode chimique présente de grandes difficultés, parce qu'on éprouve de sérieux embarras pour le séparer du fer, avec lequel il est presque toujours mélangé. La colorimétrie évite tous ces inconvénients et, de plus, permet de le doser là où il se trouve en quantité très petite, comme dans certaines eaux minérales, par exemple.

Il suffirait d'évaporer un certain volume de ces eaux, et de calciner le résidu avec un mélange de chlorate de potassium et d'azotate de potassium. Le manganèse passe alors à son maximum d'oxydation, donne de l'acide permanganique qui, se portant sur le potassium, donne du permanganate de potassium. On dissout ce permanganate ainsi formé dans un volume déterminé d'eau, et, le comparant au colorimètre avec une solution titrée de ce sel, on peut trouver la quantité de permanganate dissoute dans la liqueur à essayer.

Pour montrer que le principe de la méthode colorimétrique est encore applicable ici, nous avons préparé ces cinq solutions :

(1)	Permanganate de potassium	0 gr. 005
	Eau distillée.....	100 cc.
(2)	Permanganate de potassium	0 gr. 010
	Eau distillée.....	100 cc.
(3)	Permanganate de potassium	0 gr. 015
	Eau distillée.....	100 cc.
(4)	Permanganate de potassium	0 gr. 020
	Eau distillée.....	100 cc.
(5)	Permanganate de potassium	0 gr. 025
	Eau distillée.....	100 cc.

L'expérience a montré que les mêmes proportionnalités indiquées dans les paragraphes précédents se retrouvent encore ici.

Plusieurs vérifications faites d'après la même méthode nous ont donné des résultats confirmant ceux obtenus déjà.

On dose ainsi le manganèse à :

$$\frac{0\text{ gr. }005}{10 \times 10} = 0\text{ gr. }00005$$

c'est-à-dire à 5 centièmes de milligramme près.

Connaissant la quantité de permanganate contenue dans un liquide ou un corps quelconque, on trouve, par un calcul très simple, la quantité de manganèse métallique qui lui correspond.

§ VI. Cobalt

Le cobalt ne présente véritablement d'intérêt qu'au point de vue de la chimie du laboratoire. Il donne des sels colorés, dont le dosage par la méthode colorimétrique a présenté quelque intérêt. La dissolution des sels de cobalt est colorée en rouge groseille. Beaucoup de ces sels sont solubles, et parmi eux nous avons choisi le chlorure, qui est très soluble dans l'eau.

Le chlorure de cobalt à l'état solide est en cristaux bleu violacé. En dissolution on a une coloration rouge groseille, comme nous l'avons dit plus haut, et ce changement de couleur n'est dû qu'à un simple phénomène d'hydratation. Pour montrer l'identité des rapports considérés dans les mêmes conditions que les rapports des opérations précédentes, nos expériences ont porté sur les solutions que voici :

(1)	Chlorure de cobalt.....	0 gr. 10
	Eau distillée.....	100 cc.
(2)	Chlorure de cobalt.....	0 gr. 20
	Eau distillée.....	100 cc.
(3)	Chlorure de cobalt.....	0 gr. 30
	Eau distillée.....	100 cc.
(4)	Chlorure de cobalt.....	0 gr. 40
	Eau distillée.....	100 cc.
(5)	Chlorure de cobalt.....	0 gr. 50
	Eau distillée.....	100 cc.

En prenant 10 cc. de chaque solution, et en les comparant avec 10 cc. de la solution (1), on a été obligé d'ajouter successivement 10 cc., 20 cc., 30 cc., 40 cc. d'eau distillée à chaque volume de la solution considérée. Ces volumes sont dans des rapports avec les 10 cc. de la solution type, comme le sont eux-mêmes les poids des diverses solutions avec le poids colorant contenu dans la solution type.

La proportionnalité que nous voulons montrer est donc encore vérifiée dans ce cas, tant par l'expérience que par les formules que nous appliquons au colorimètre.

Nous avons aussi contrôlé ces résultats par d'autres.

L'approximation est donc de :

$$\frac{0 \text{ gr. } 10}{10 \times 10} = 0 \text{ gr.}001$$

ou à 1 milligramme près.

§ VII. **Uranium**

L'uranium, par lui-même, est plutôt un métal intéressant au point de vue de la chimie pure, qu'au point de vue de la chimie pratique. Un de ses sels, l'azotate, mérite cependant de fixer notre attention, parce qu'on l'emploie dans le dosage de l'acide phosphorique et des phosphates.

L'azotate d'uranium se présente en cristaux d'un beau jaune clair, à reflets irisés.

Nous avons essayé son dosage sur les solutions suivantes :

(1)	Azotate d'uranium.....	1 gr.
	Eau distillée.....	100 cc.
(2)	Azotate d'uranium.....	2 gr.
	Eau distillée.....	100 cc.
(3)	Azotate d'uranium.....	3 gr.
	Eau distillée.....	100 cc.
(4)	Azotate d'uranium.....	4 gr.
	Eau distillée.....	100 cc.
(5)	Azotate d'uranium.....	5 gr.
	Eau distillée.....	100 cc.

En opérant comme précédemment et en prenant les mêmes rapports, les mêmes relations ont existé entre eux.

Les volumes ajoutés ont été dans tous les cas, comme dans la contre-épreuve, successivement de 10 cc., 20 cc., 30 cc., 40 cc. d'eau distillée.

L'approximation est donc de :

$$\frac{1 \text{ gr.}}{10 \times 10} = 0 \text{ gr. } 01$$

ou à 1 centigramme près.

Quant à l'or, au platine et au palladium, qui fournissent aussi des sels colorés, nous n'en parlerons pas. Ces métaux étant des métaux précieux, leur dosage n'entre pas dans le domaine de la pratique, car nous nous éloignerions ainsi de notre but.

IIe GROUPE

MATIÈRES ORGANIQUES

Ire CLASSE. — *Produits tinctoriaux issus des végétaux, et matières colorantes dérivées de la houille.*

Produits tinctoriaux issus des végétaux. — Dans cette catégorie, nous rencontrons la cochenille, la garance, l'indigo le rocou et le tournesol.

L'essai colorimétrique de ces substances a déjà été signalé par nous, et nous n'y reviendrons pas ; il suffira de se reporter aux premiers paragraphes, pour avoir toutes les indications nécessaires. Nous n'avons pas cru indispensable de contrôler ces essais, l'habileté de leurs auteurs faisant autorité en pareille matière.

Cependant, en faisant les dosages de ces matières au moyen du colorimètre de Salleron, nous avons constaté une fois de plus qu'il peut très bien servir pour toutes ces substances, et que les rapports indiqués sont toujours vrais et que leur application permet de faire un dosage assez exact.

Matières colorantes dérivées de la houille

Il n'est certainement pas de substance dans la nature qui fournisse des produits colorants aussi nombreux et aussi variés que la houille.

Chaque jour, on découvre de nouvelles couleurs de cette

nature, et leur nombre est, pour ainsi dire, infini. Leur application prend de jour en jour plus d'extension. On les utilise soit comme colorants spécifiques dans l'industrie de la teinture, ou quelquefois malheureusement pour colorer artificiellement certains produits similaires de produits naturels, et leur communiquer ainsi la couleur que ceux-ci possèdent.

Cette coloration factice se remarque surtout pour l'imitation de denrées alimentaires, et dans ce cas l'usage de ces couleurs constitue une véritable fraude, pouvant même altérer la santé publique. On sait que les vins, tout en particulier, ont été pendant longtemps colorés au moyen de la fuchsine, du rouge de Bordeaux et des dérivés sulfoconjugués de la fuchsine, jusqu'à ce que la chimie ait donné des moyens faciles de reconnaître la coloration artificielle, et permette aux consommateurs de se mettre en garde contre ce genre de fraude pouvant devenir un véritable danger.

Malgré tout, on rencontre encore des vins fuchsinés, ainsi que d'autres produits revêtus de ces colorants, dont le dosage acquiert par-là un véritable intérêt.

Il suffira donc d'isoler le colorant au moyen des procédés chimiques, de le dissoudre dans de l'eau fortement alcoolisée, et de comparer cette dissolution au colorimètre avec une solution type.

Nous n'avons porté nos recherches que sur les matières colorantes de ce groupe qui sont le plus usitées, et dans cette longue liste nous avons choisi les suivantes :

Fuchsine.
Bleu d'aniline.
Coralline.
Rouge de Bordeaux.
Violet d'aniline.
Vert de méthyle.

Jaune d'or.
Bleu de Lyon.
Violet de méthyle moyen.

Ces corps sont très peu solubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool. Comme dissolvant, nous nous servirons d'eau alcoolisée à 50 0/0.

Leur puissance de coloration est considérable, comme nous allons le voir, et le colorimètre va nous permettre d'en faire le dosage avec une approximation très grande.

Fuchsine

Comme nous l'avons dit, la fuchsine et ses dérivés ont servi à la coloration artificielle des vins. Dans ce cas son dosage devient important, et c'est vers ce but que nous avons dirigé nos recherches.

Après avoir préparé les solutions suivantes :

(1)	Fuchsine.....	0 gr. 0001
	Eau alcoolisée à 50 0/0.....	100 cc.
(2)	Fuchsine.....	0 gr. 0002
	Eau alcoolisée à 50 0/0.....	100 cc.
(3)	Fuchsine.....	0 gr. 0003
	Eau alcoolisée à 50 0/0.....	100 cc.
(4)	Fuchsine.....	0 gr. 0004
	Eau alcoolisée à 50 0/0.....	100 cc.
(5)	Fuchsine.....	0 gr. 0005
	Eau alcoolisée à 50 0/0.....	100 cc.

nons obtenons ainsi des solutions qui, bien qu'à un titre très faible, possèdent une coloration facile à distinguer.

Suivant toujours le même ordre que nous nous sommes im-

posé jusqu'ici, nous tombons encore sur la même similitude entre les rapports ; c'est-à-dire que pour ramener 10 cc. des solutions (2), (3), (4) et (5) à la même coloration que 10 cc. de la liqueur (1), nous avons ajouté successivement 10 cc., 20 cc., 30 cc., 40 cc. d'eau alcoolisée, et ces volumes ajoutés au volume primitif sont en rapport avec le volume 10 cc. de la liqueur type, comme le sont les poids correspondants des différentes liqueurs à celui de la liqueur type ; ou, en d'autres termes :

$$\frac{20}{10} = \frac{0,0002}{0,0001}$$

$$\frac{30}{10} = \frac{0,0003}{0,0001}$$

$$\frac{40}{10} = \frac{0,0004}{0,0001}$$

$$\frac{50}{10} = \frac{0,0005}{0,0001}$$

Il y a donc proportionnalité évidente, et la fuchsine peut se doser par ce procédé.

L'approximation relative est alors de :

$$\frac{0 \text{ gr. } 0001}{10 \times 10} = 0 \text{ gr. } 0000001$$

ou à 1 millionième de milligramme près. Nous croyons que ce chiffre est suffisamment précis.

Pour doser la fuchsine qui serait contenue dans un vin, il suffit de traiter le résidu qui se trouve dans l'alambic de Salleron, après qu'on a dosé l'alcool du vin à essayer (on sait à quel volume de vin il correspond), par l'ammoniaque, qui déplace la fuchsine ; on ajoute de l'éther qui dissoudra la fuchsine. On évapore, celle-ci restera dans la capsule. Il

ne reste plus qu'à dissoudre ce résidu de fuchsine dans un volume déterminé d'eau alcoolisée et légèrement acidulée par l'acide tartrique.

On compare la solution ainsi obtenue avec une autre solution titrée prise pour type.

Nous avons opéré sur les autres matières mentionnées dans le tableau précédent de la même façon que pour la fuchsine.

Leur pouvoir colorant est presque le même, et les expériences, faites séparément sur chacune d'elles, nous ont donné d'excellents résultats, en tous points semblables à ceux fournis par la fuchsine, ce qui nous permet de ne pas répéter les mêmes détails.

Toutes les solutions ont été faites aux dixièmes de milligrammes, et nous atteignons ainsi la même approximation.

2me CLASSE. — *Acides et Sels organiques de composition définie.*

§ I. **Acide picrique et Picrates**

L'acide picrique ou trinitrophénique est un corps possédant une saveur très amère, en même temps qu'une puissance de coloration très grande. Aussi ces deux propriétés l'ont souvent fait employer dans le but de les utiliser, soit réunies, soit isolées. Après l'avoir caractérisé par l'analyse qualitative, on peut le doser au moyen du colorimètre.

Nous allons montrer que ce dosage est possible, d'après les résultats que nous ont donnés les expériences faites sur les solutions suivantes :

(1) { Acide picrique..... 0 gr. 10
Eau distillée..... 100 cc.

(2) { Acide picrique..... 0 gr. 20
Eau distillée..... 100 cc.

(3) { Acide picrique..... 0 gr. 30
Eau distillée..... 100 cc.

(4) { Acide picrique..... 0 gr. 40
Eau distillée..... 100 cc.

(5) { Acide picrique..... 0 gr. 50
Eau distillée..... 100 cc.

En comparant chaque solution prise isolément sous un volume de 10 cc. à 10 cc. de la solution (1), nous avons remarqué que toutes sont ramenées à la même coloration que les 10 cc. de la solution (1), après avoir ajouté isolément aux 10 cc. de leur volume primitif des volumes d'eau distillée représentés par 10 cc., 20 cc., 30 cc., 40 cc.

Or, d'après le principe posé par Salleron, nous avons :

$$\frac{20}{10} = \frac{0,20}{0,10}$$

$$\frac{30}{10} = \frac{0,30}{0,10}$$

$$\frac{40}{10} = \frac{0,40}{0,10}$$

$$\frac{50}{10} = \frac{0,50}{0,10}$$

Ces rapports sont donc exacts, ainsi que les chiffres que nous avons trouvés.

Ayant vérifié sur d'autres solutions, nous avons encore trouvé des chiffres dans les mêmes rapports.

L'acide picrique suit donc la loi générale sur laquelle est basée la colorimétrie.

Nous avons ainsi une approximation de :

$$\frac{0 \text{ gr. } 10}{10 \times 10} = 0 \text{ gr. } 001$$

ou à 1 milligramme près.

L'acide picrique, comme agent falsificateur, est surtout employé dans la fabrication de la bière, pour lui communiquer l'amertume que lui aurait donnée le houblon que l'on aurait dû employer. On pourra le doser dans celle-ci, après l'avoir isolé de la façon suivante :

On évapore à consistance sirupeuse 500 cc. de bière, et on traite le résidu par 10 fois son poids d'alcool absolu. La solution alcoolique séparée du précipité est, à son tour, évaporée à siccité. Le nouveau résidu est soumis à l'action de l'eau distillée bouillante à plusieurs reprises, tant que le liquide se colore, puis la liqueur aqueuse est évaporée à siccité et enfin le dernier extrait est épuisé par de l'éther. La solution éthérée laisse, après évaporation, de l'acide picrique presque pur.

En dissolvant cet acide dans de l'eau chaude, on pourra le comparer, au moyen du colorimètre, à une solution de titre connu, et en faire ainsi le dosage.

Quant aux picrates, le seul ayant un peu d'intérêt est le picrate de potassium. Son pouvoir colorant étant presque égal à celui de l'acide picrique, son dosage peut être fait avec une approximation aussi grande.

§ II. **Tartrate ferrico-potassique**

Le tartrate ferrico-potassique est un composé de la série des émétiques. C'est un émétique de fer, dont la composition est analogue à celle de l'émétique d'antimoine et de potasse. Ce sel est employé dans la thérapeutique au même titre que les sels de de fer, c'est-à-dire comme tonique et reconstituant. Son dosage est intéressant, et, au moyen du colorimètre, voici les résultats que nous avons obtenus :

Nous avons préparé les cinq solutions suivantes :

(1)	Tartrate ferrico-potassique....	0 gr. 10
	Eau distillée.....	100 cc.
(2)	Tartrate ferrico-potassique....	0 gr. 20
	Eau distillée.....	100 cc.
(3)	Tartrate ferrico-potassique....	0 gr. 30
	Eau distillée.....	100 cc.
(4)	Tartrate ferrico-potassique....	0 gr. 40
	Eau distillée.....	100 cc.
(5)	Tartrate ferrico-potassique....	0 gr. 50
	Eau distillée.....	100 cc.

Prenant successivement 10 cc. de chaque solution et les comparant à 10 cc. de la solution (1), nous avons ajouté encore 10 cc. à la solution (2), 20 cc. à la solution (3), 30 cc. à la solution (4) et 40 cc. à la solution (5), pour ramener à l'identité de teinte avec les 10 cc. de la solution (1). Les chiffres 20, 30, 40, 50 sont dans le même rapport avec 10 que le sont les chiffres 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 avec 0.10. La proportionnalité existe donc, et nous permet une approximation de :

$$\frac{0 \text{ gr. } 10}{10 \times 10} = 0 \text{ gr. } 001$$

ou à 1 milligramme près.

Comme précédemment, nous avons contrôlé ces expériences par d'autres.

§ III. Ferricyanure de potassium

Le ferricyanure de potassium, encore appelé prussiate rouge, se présente sous la forme de gros cristaux d'un rouge-brun très foncé. Il est employé dans les laboratoires pour les analyses et quelques préparations ; il constitue en effet un des réactifs les plus sensibles des sels ferreux.

Il est soluble dans l'eau, et communique à ses dissolutions une couleur brun foncé légèrement verte. Cette coloration nous a permis de le doser en dissolution au moyen du colorimètre.

Les expériences ont été faites sur les solutions suivantes :

(1)	Ferricyanure de potassium....	0 gr. 10
	Eau distillée.....	100 cc.
(2)	Ferricyanure de potassium....	0 gr. 20
	Eau distillée.....	100 cc.
(3)	Ferricyanure de potassium....	0 gr. 30
	Eau distillée.....	100 cc.
(4)	Ferricyanure de potassium....	0 gr. 40
	Eau distillée.....	100 cc.
(5)	Ferricyanure de potassium....	0 gr. 50
	Eau distillée.....	100 cc.

Ces solutions étant au même titre que celles du tartrate ferrico-potassique, et ayant suivi la même marche dans l'ordre des expériences, les résultats acquis ont été les mêmes ; la vérification n'y a rien changé, et nous nous sommes décidé à accepter les mêmes chiffres.

L'approximation reste encore la même, et il n'y a qu'à se reporter au paragraphe précédent pour connaître les chiffres qui s'y rapportent.

Nous avons essayé également de doser le ferrocyanure de potassium par ce procédé. Mais à la suite des essais tentés sur ce corps, nous avons reconnu que sa puissance de coloration n'est pas assez grande pour donner une approximation satisfaisante pour une analyse exacte, et alors notre but ne serait pas entièrement atteint.

§ IV. Acide salicylique

L'acide salicylique ou oxybenzoïque appartient à la série des acides-phénols.

On l'emploie en thérapeutique dans les affections rhumatismales fébriles. De plus il possède un pouvoir antiseptique considérable ; et les commerçants utilisent cette propriété pour l'introduire quelquefois dans les denrées alimentaires : les conserves, la bière, le vin. Dans ce cas, son action serait nuisible à la santé.

En faire le dosage, au point de vue de sa pureté, ou bien quand il a été introduit dans les aliments, constitue une chose importante.

La colorimétrie donne ici d'excellents résultats et des travaux à ce sujet ont déjà été faits.

Procédé de MM. H. Pellet et J. de Grobert. — Il a été reconnu que les procédés de dosage de l'acide salicylique, fondés sur le titrage acidimétrique du résidu fourni par l'évaporation de l'éther ayant servi au traitement des liquides salicylés, donnent des résultats exagérés, par suite de la solubilité dans ce réactif de divers acides. En substituant la benzine à l'éther, on avait des pertes plus ou moins considérables d'acide salicylique volatilisé, pendant les évaporations successives d'eau et de benzine. Ces pertes peuvent atteindre 89 0/0 de l'acide ajouté.

La méthode de dosage par le colorimètre donne de bons résultats, et voici en quoi consiste le procédé de MM. Pellet et de Grobert :

1° On prépare une série de huit tubes à essais, de 0^m 20 à

0m 22 de hauteur et de 0m 015 de diamètre, dans lesquels on met successivement :

1 cc.
0 cc. 75
0 cc. 5
0 cc. 4
0 cc. 3
0 cc. 2
0 cc. 1
0 cc. 05

d'une solution d'acide salicylique à 1 gramme par litre.

2° On complète le volume à 10 cc. avec de l'eau distillée.

3° On ajoute trois gouttes de perchlorure de fer très étendu (1005 à 1010 de densité) pour le premier tube ; deux gouttes pour le deuxième et le troisième ; pour les autres, une goutte suffit. Pour le dernier même, on n'a qu'à toucher légèrement la paroi intérieure du tube avec l'extrémité effilée de la pipette contenant le perchlorure de fer. *Un excès de sel modifie considérablement la teinte produite.*

4° On prend ensuite 100 cc. de vin, par exemple, auxquels on ajoute 100 cc. d'éther et cinq gouttes d'acide sulfurique à 30° Baumé, pour déplacer l'acide salicylique de ses combinaisons, malgré l'acidité. Agiter, laisser reposer, décanter l'éther surnageant, soit avec une pipette, soit à l'aide d'un petit appareil à poire en caoutchouc, ce qui évite l'absorption de vapeurs d'éther. Si la séparation des deux couches n'est pas nette, ajouter un peu d'alcool. On renouvelle ainsi, encore deux fois, l'opération du traitement.

5° L'éther décanté est distillé rapidement au bain-marie.

6° Le résidu est transvasé dans une capsule de porcelaine de 0m 06 à 0m 08 de diamètre. On lave le ballon avec quelques centimètres cubes d'éther, et l'on met le tout pendant quelques

instants au-dessus d'une étuve (35° à 50°) pour chasser la plus grande partie de l'éther.

7° Ajouter au maximum 1 cc. 5 d'une solution de soude caustique, dont 10 cc. = 0 gr. 4 de soude. Cette quantité est capable de saturer environ 0 gr. 2 d'acide salicylique, soit 2 grammes par litre de la substance à analyser, quantité qui n'est pas utilisée ordinairement. Si le résidu, malgré cette addition de soude, est encore acide, c'est surtout à l'acide acétique qu'est due cette acidité. Par l'évaporation à sec au bain-marie, cet excès d'acide est éliminé, et l'acide salicylique est retenu à l'état de salicylate, car l'acide salicylique déplace l'acide acétique de ses combinaisons.

D'un autre côté, il est inutile de saturer une plus grande quantité d'acide acétique qui, du reste, ultérieurement, nuirait à la netteté de la coloration violette.

Il est bien entendu que, si l'acidité du résidu est faible, on ne met que deux, trois ou quatre gouttes de soude caustique.

8° Le résidu de cette deuxième évaporation à sec est additionné de cinq gouttes d'acide sulfurique à 30° Baumé, puis l'on verse 20 cc. de benzine.

9° On fait passer le tout dans un tube à essai ; on agite et on filtre la benzine.

10° Prendre 10 cc. de la benzine filtrée, et les placer dans un tube à essai de mêmes dimensions que ceux qui renferment les solutions types.

11° Ajouter 10 cc. d'eau distillée et une ou deux gouttes de perchlorure étendu. Agiter à plusieurs reprises. Tout l'acide salicylique, s'il y en a, passe dans la partie inférieure du liquide et y détermine la coloration violette.

On compare la teinte obtenue avec l'un des tubes témoins; si elle est exactement celle de l'un des tubes, le calcul est simple.

Exemple : Admettons que la coloration corresponde au

tube 4 dont 10 cc. = 0 gr. 0004 d'acide salicylique. On a donc également 0 gr. 0004 d'acide salicylique dans les 10 cc. de liquide provenant des 10 cc. de benzine, soit 0 gr. 0008 pour les 20 cc. de benzine ou pour 100 de vin.

Par litre, on aurait donc 0 gr. 008 d'acide salicylique.

Si la coloration est intermédiaire entre le 1 et le 2 par exemple, on étend d'eau distillée jusqu'à ce que l'on obtienne exactement la coloration du 2, on note le volume ajouté ; le calcul est encore très simple.

En ajoutant des quantités diverses d'acide salicylique à des vins, nous avons reconnu qu'en moyenne, on ne retrouvait que 93 0/0, par suite de pertes inévitables. Le résultat doit donc être divisé par 0,93. Pour éviter cette évaporation, on n'a qu'à remplacer la solution normale d'acide salicylique à 1 gramme par une autre à 0 gr. 93, ce qui tiendra compte des pertes.

Sur deux échantillons de vin acidifiés par l'acide acétique et salicylés à des doses diverses et inconnues de nous, nous avons trouvé par litre :

ACIDE SALICYLIQUE

	Retrouvé	Ajouté
I . . .	0,085	0,084
II . . .	0,123	0,126

On ne peut être plus exact.

Le dernier tube de notre série permet de reconnaître et de doser 0 gr. 005 par kilogramme de matière, ou $\frac{5}{1000000}$ avec une exactitude suffisante.

A propos de ce mode de dosage de l'acide salicylique, M. Freshe a fait les remarques suivantes :

« Le procédé généralement employé pour la recherche et le dosage de l'acide salicylique est le procédé colorimétrique basé sur la réaction du perchlorure de fer ; pour obtenir de bons résultats, quelques précautions sont nécessaires.

» Il faut d'abord que la liqueur titrée avec laquelle on fait l'essai comparatif soit récente ; en effet, l'acide salicylique en solution étendue, surtout si l'eau employée est une eau de rivière, est détruit assez rapidement par des moisissures qui se présentent sous la forme de nuages, analogues à ceux qui se présentent dans les solutions d'acide tartrique.

» Une solution de 0 gr. 05 d'acide salicylique par litre préparée le 24 novembre 1884, ne donnait plus aucune coloration par le perchlorure de fer le 21 avril 1885, soit cinq mois après. Le salicylate de soude subit la même altération. »

Pour avoir une idée de cette altération, il prépara diverses solutions de ces antiseptiques dans de l'eau distillée et dans de l'eau du Rhône. Il constata qu'au bout de trois ou quatre mois, les colorations qu'elles donnent avec le perchlorure de fer sont très affaiblies, sinon impossibles à reproduire.

Les solutions dans de l'eau distillée sont un peu moins vite altérées.

Le temps nécessaire à la destruction de l'acide salicylique et du salicylate de soude doit évidemment varier avec la température et la pureté de l'eau employée comme dissolvant.

Ces résultats expliqueraient l'action temporaire comme antiseptique de l'acide salicylique. Cependant, dans le vin, comme l'a fait remarquer M. Freshe, l'acide salicylique ne se détruirait qu'au bout d'un temps relativement long, car, d'après ses constatations personnelles, il aurait eu du vin blanc salicylé qui, au bout de deux années, ne présenta pas un affaiblissement sensible dans la coloration avec le perchlorure de fer, quoique ce vin n'eût reçu après aucune sorte de soins.

Pour savoir quels étaient les principes qui empêchaient la destruction de l'acide salicylique, il prépara diverses solutions dans les principaux constituants du vin et dans des proportions voisines de celles qu'on trouve dans ce liquide. Il constata qu'on pouvait attribuer à l'alcool à 10° et à l'acide acétique la pro-

priété de conserver, si l'on peut s'exprimer ainsi, l'acide salicylique.

Une deuxième condition, c'est de toujours extraire l'acide salicylique par l'éther, et de ne pas essayer de le déceler directement dans des liquides peu colorés, ainsi que l'indiquent quelques auteurs ; car un grand nombre de corps affaiblissent et empêchent même totalement la coloration de se produire. Parmi ces corps, on peut citer les acides, les alcalis, les sels neutres, tels que les phosphates, oxalates, tartrates, etc.

Une troisième condition est d'employer une solution très étendue de perchlorure de fer, car si la quantité d'acide salicylique est faible, le moindre excès de perchlorure détruit la coloration.

Si la solution d'acide salicylique est faite dans une eau de rivière, la coloration ne fait qu'apparaître pour disparaître aussitôt, les sels de l'eau précipitant le fer. On peut remédier à cet inconvénient en acidulant légèrement par l'acide acétique.

— M. Chaumat, du laboratoire municipal de Lyon, a remarqué qu'à la distillation une partie de l'acide salicylique est entraînée. Cette perte peut être assez importante si la distillation est poussée un peu loin.

De notre côté, nous avons fait des dosages colorimétriques d'acide salicylique et de salicylates, au moyen du colorimètre de Salleron, et en nous entourant, bien entendu, de toutes les précautions signalées plus haut.

L'acide salicylique étant insoluble dans l'eau froide et très peu soluble dans l'eau chaude, comme dissolvant de ce corps, nous nous sommes servi d'eau alcoolisée dont voici la formule:

Alcool à 90°	30 gr.
Eau distillée	70 gr.

C'est donc de l'eau alcoolisée à 30 0/0.

La solution de perchlorure de fer qui doit déterminer la coloration violette a pour formule :

Perchlorure de fer	1 gr.
Eau distillée	1000 gr.

Nous avons eu soin de choisir du perchlorure de fer bien exempt d'acide chlorhydrique, qui donnerait une couleur jaune avec l'acide salicylique.

Nous avons préparé des solutions d'acide salicylique aux titres suivants :

(1)	Acide salicylique	0 gr. 001
	Eau alcoolisée	100 cc.
(2)	Acide salicylique	0 gr. 002
	Eau alcoolisée	100 cc.
(3)	Acide salicylique	0 gr. 003
	Eau alcoolisée	100 cc.
(4)	Acide salicylique	0 gr. 004
	Eau alcoolisée	100 cc.
(5)	Acide salicylique	0 gr. 005
	Eau alcoolisée	100 cc.

Nous avons comparé successivement 10 cc. de chacune de ces solutions à 10 cc. de la solution (1) : nous avons ajouté, pour ramener à l'identité de teinte, des volumes d'eau alcoolisée égaux à 10 cc., 20 cc., 30 cc., 40 cc., de sorte que nous avons des volumes représentés par 20 cc., 30 cc., 40 cc., 50 cc., dont l'intensité de coloration est la même. Ces chiffres sont bien en rapport avec 10 cc., volume de la solution type, comme les différents poids de colorant contenus dans les diverses solutions sont à 0,001.

Nous avons fait d'autres essais : sur des solutions de titres doubles, les rapports ont suivi la même loi ; et sur des solutions de titres différents, mais aussi dans le même rapport que les précédents. Les résultats acquis se sont toujours montrés conformes au principe.

L'application des formules nous conduit aussi aux mêmes conséquences.

Dans le cas où nous opérons, l'approximation est :

$$\frac{0 \text{ gr. } 001}{10 \times 10} = 0 \text{ gr. } 00001$$

ou à 1 centième de milligramme près.

Les salicylates donnent également sous l'action du perchlorure de fer une coloration violette due à l'acide salicylique qu'ils renferment.

Nous avons fait des expériences du même genre que les précédentes sur le salicylate de sodium, dont la médecine fait aujourd'hui un grand usage, au même titre que l'acide salicylique.

Ce sel étant très soluble dans l'eau, nous l'avons directement traité par l'eau distillée.

Nous avons obtenu des résultats aussi précis que pour l'acide salicylique, bien que nous ayons remarqué une faible différence de coloration. L'approximation relative serait aussi grande.

IIIe CLASSE. — *Liquides de l'économie animale.*

§ I. **Lait**

Le lait est un liquide dont tout le monde connaît l'origine et les multiples usages dans l'alimentation, soit pur ou transformé en produits alimentaires aussi nombreux que variés.

L'analyse de ce produit, qui est ,comme tous les autres, l'objet de nombreuses falsifications, est très importante, et sans la décrire tout entière, nous allons citer le dosage de l'eau dans le lait par les méthodes optiques.

Lactoscope de Donné. — Cet instrument est destiné à donner la richesse du lait en beurre. Il est basé sur l'opacité que les globules de matières grasses communiquent au lait, et sur ce fait qu'une couche de ce liquide d'autant plus épaisse pour produire le même degré d'opacité a moins de globules en suspension, et *vice versa*. En d'autres termes, plus le lait est opaque, et plus il contient de crème, et le plus ou moins d'opacité est en rapport direct avec sa qualité principale. La mesure de cette opacité peut donc donner indirectement la richesse en crème.

On prélève un échantillon sur le mélange formé du lait de toutes les traites.

L'instrument consiste en une sorte de lorgnette composée de deux tubes entrant l'un dans l'autre, et munis de deux glaces parallèles pouvant s'éloigner et se rapprocher à volonté. Un petit godet destiné à recevoir le lait est placé à la partie supérieure ; au côté opposé est un manche servant à tenir l'instrument. L'une des glaces est fixe, l'autre est montée sur un pas de vis assez fin pour qu'un tour entier corresponde à une épaisseur d'un demi-millimètre. Le tube qui se visse dans l'autre, ou l'oculaire, porte un cercle divisé en 50 parties égales constituant les degrés ; chaque degré équivaut donc à 1/100 de millimètre. On verse un peu du lait à essayer dans l'espace vide laissé entre les deux glaces, on place l'instrument entre l'œil et une bougie allumée, placée à un mètre en avant ; on opère dans l'obscurité. On éloigne ou l'on rapproche les glaces, de manière à augmenter ou à diminuer l'épaisseur de la couche de lait interposée, jusqu'à ce que l'opacité empêche de voir la bougie.

Si le lait est pauvre en globules gras, il faut, pour cesser de voir la bougie, éloigner les glaces, c'est-à-dire augmenter l'épaisseur de la couche de lait interposée ; s'il est riche, on est obligé de rapprocher les glaces, diminuer la couche de lait.

L'épaisseur de la couche ou la richesse est indiquée par le

cercle divisé de l'oculaire auquel répond un tableau marquant la proportion de crème pour chaque division de l'instrument. Un bon lait doit marquer 30° au lactoscope.

Mais le lactoscope présente un inconvénient qui en rend l'utilité assez contestable pour certains cas ; c'est que presque tous les corps que l'on introduit dans le lait pour le falsifier peuvent, aussi bien que les matières grasses, communiquer au liquide une opacité trompeuse, et faire passer pour riche en beurre un lait qui aurait pu être en partie écrémé. Les indications du Lactoscope ne sont donc pas toujours très comparables entre elles ; aussi cet instrument est-il à peu près abandonné aujourd'hui.

Nous avons aussi essayé du lait contenant plus ou moins d'eau par rapport à un autre lait choisi comme type et supposé pur. Dans ces essais nous nous sommes basé non plus sur des conditions d'opacité, mais au contraire sur des conditions de transparence. En effet, si un lait a été additionné d'eau, il sera plus transparent qu'un lait qui n'en contiendra pas, ou bien qui en contiendra une moins grande quantité.

En faisant des expériences sur des laits contenant 5 0/0, 10 0/0, 15 0/0, 20 0/0, 25 0/0 et 30 0/0 d'eau, les comparant à volumes égaux et successivement avec le même lait pris pour type et non additionné d'eau, nous avons reconnu que, pour rendre le lait type aussi transparent que le lait analysé, considéré sous même volume et sous même épaisseur, il fallait lui ajouter la même quantité d'eau que celle qui est contenue dans le volume égal du lait essayé. Ce résultat est facile à prévoir du reste, et il est inutile d'insister sur de plus longs détails.

Donc, quand on aura un lait à analyser, il faudra le comparer, sous volumes égaux, avec un lait pris pour type que l'on saura être bon ; si le lait essayé a une plus grande transparence que le lait type, la quantité d'eau ajoutée à ce lait type représente exactement celle qui se trouve dans le même volume du lait soumis à l'expérience.

Comme nous opérons toujours sur des volumes de 10 cc., il est facile de rapporter les résultats à 100 cc. et à 1,000 cc.

§ II. **Sang**

Le dosage du sang acquiert en physiologie une réelle importance. Beaucoup de savants ont travaillé ce sujet.

Dans ce but, on a employé tout d'abord les colorimètres, et principalement celui de Duboscq-Laurent, qu'on a même modifié à cet effet, en prenant comme point de comparaison un étalon fixe, et en faisant varier l'épaisseur de la couche sanguine seulement.

Comme étalon fixe, Jolyett et Laffont s'étaient servis de verres colorés ; on a abandonné ces verres, parce que leur couleur n'est pas satisfaisante et constante dans leur fabrication. Bizzorezo s'est servi de verres teintés au moyen du sang lui-même ; mais on a dû les abandonner à cause de la difficulté que présente leur préparation. M. Malassez a préféré se servir de solutions picrocarminées, et il a choisi comme type une solution au 100e de sang à 5 % d'hémoglobine vue sous une épaisseur de 5 millimètres. Cet étalon reste fixe et n'est pas mû par une crémaillère. La cuve à analyse est absolument identique à celle du colorimètre non modifié ; sa forme seule est un peu changée ; le tube qui s'y enfonce est presque aussi large que la cuve, de sorte que sa course est excessivement limitée ; aussi la graduation en millimètres aurait fourni un trop grand rapprochement des divisions et présenterait une difficulté pour la lecture.

M. Malassez a donc construit une table ou courbe indiquant les valeurs hémologiques correspondantes à chaque division. Cette table ou cette courbe est facile à établir, sachant que

l'étalon reproduit la teinte d'une solution au 100e de sang à 5 0/0 d'hémoglobine vue sous une épaisseur de 5 millimètres, et que les valeurs hémoglobines sont en raison inverse des épaisseurs.

Hémochromomètre de Quincke. — Inventé en 1878. Il a pour but de comparer une solution titrée du sang que l'on doit examiner à une échelle colorimétrique composée de vingt tubes thermométriques disposés parallèlement les uns aux autres sur un cadre de carton, et qui ont été remplis de solutions pricrocarminées de plus en plus teintées. Les solutions picrocarminées présentent des différences de coloration, qui correspondent à des différences de richesse en hémoglobine égales à 1,5 0/0 de la richesse normale.

Une table indique quelle est pour chaque tube :

1° La richesse en hémoglobine par rapport à la richesse normale ;

2° La richesse en hémoglobine absolue.

La solution sanguine à examiner est placée dans un autre tube de même diamètre et qui sert en même temps à faire cette solution. On compare alors cette solution en la plaçant entre les différents tubes de l'échelle colorimétrique ; on cherche quel est celui dont la teinte se rapproche le plus de la sienne. Il suffit alors de se reporter à la table ; les chiffres correspondant au numéro du tube indiquent la richesse en hémoglobine du sang examiné. Quincke prend comme point de départ un sang d'homme ou de chien en bonne santé, et il considère un tel sang comme représentant la normale.

Hémoglobinomètre de Glowers. — Présenté en 1878 à la Société clinique de Londres par Glowers. Cet appareil est destiné à l'évaluation clinique de l'hémoglobuline du sang. Il sert à diluer le sang que l'on veut examiner jusqu'à ce qu'il ait atteint

la teinte d'une solution titrée de sang normal (teinte donnée par une solution de picrocarminate). Par la quantité d'eau ajoutée, on juge du pouvoir colorant du sang examiné, et par conséquent, de sa richesse en hémoglobine. C'est en somme un colorimètre. Celui de Salleron convient très bien pour ce mode d'essai.

Chromo-Cytomètre de Bizzorezo. — Construit en 1879. Il est destiné à mesurer le degré d'opacité d'un mélange titré d'eau salée et du sang à examiner, mais permettant en plus de mesurer le degré de coloration d'une solution sanguine donnée. La coloration étant proportionnelle à la quantité de matière colorante contenue dans une solution sanguine, l'opacité étant en raison directe du nombre des corpuscules en suspension dans le mélange sanguin, cet appareil permettrait donc d'apprécier, d'une part, la richesse en hémoglobine du sang, d'autre part, sa richesse globulaire. Dans cet appareil, l'intensité de coloration et le degré d'opacité sont mesurés par les diverses épaisseurs qu'il faut donner à la solution ou au mélange sanguin examiné, pour reproduire un effet optique donné : l'imitation d'une teinte étalon pour la couleur, la disparition d'un point lumineux situé à une distance donnée pour l'opacité.

Le dispositif instrumental adopté pour faire varier les épaisseurs de liquide est le même que celui imaginé par Donné pour son lactoscope.

1° *Cytomètre*

Destiné à mesurer l'opacité d'un sang donné. On opère dans l'obscurité, comme pour le lactoscope de Donné. On note l'épaisseur de la couche, et se reportant à une table, on a le degré d'opacité par rapport à la normale.

Mais du degré d'opacité, il ne faut pas déduire la richesse

en hémoglobine, car l'opacité est tout aussi bien produite par les globules blancs que par les globules rouges.

2° *Chromomètre*

Pour transformer le cytomètre en chromomètre, il suffit de très légères modifications dans l'appareil. Tout d'abord on ajoute, sur le côté du tube extérieur, un verre coloré qui doit servir d'étalon. La façon dont le verre a été coloré est vraiment très originale et mérite d'être signalée. Bizzorezo fait une solution de sang :

Sang	1 p.
Eau légèrement alcalinisée par du carbonate de sodium	10 p.

à laquelle il ajoute ensuite moitié d'une solution tiède de gélatine de Paris. On rend le mélange bien homogène. Il en prend ensuite 20 millimètres cubes qu'il étale sur un petit porte-objet circulaire de 1 centimètre de diamètre, puis il laisse dessécher. Cela fait, il dépose sur la mince couche de gélatine ainsi formée une goutte de vernis Dammar, et recouvre le tout d'une lamelle couvre-objet. Au bout de quelques jours, le vernis étant desséché, on a un étalon imitant la couleur d'une solution sanguine fraîche. Ce verre coloré est fixé sur une plaque de cuivre noircie qui se fixe sur le tube externe. On a, de cette façon, à côté l'un de l'autre, d'une part, la solution de sang à examiner, et d'autre part, l'étalon.

Enfin, on adapte à l'appareil un petit carton noirci percé de deux orifices, qui sert d'écran ; et, derrière le tout, une glace dépolie qui diffuse la lumière.

Pour mesurer avec cet appareil le pouvoir colorant d'un sang et par conséquent sa richesse en hémoglobine, on en fait

une solution au 51e dans de l'eau distillée, que l'on met dans l'appareil. Plaçant l'appareil entre le jour et soi, on fait varier l'épaisseur de la couche liquide jusqu'à ce qu'elle reproduise la teinte de l'étalon. Après quoi, on lit quelle est l'épaisseur de la couche obtenue, et se reportant à une table, on a la richesse en hémoglobine.

Cette table chromométrique a été établie en partant de cette hypothèse : les valeurs chromométriques et cytométriques d'un sang donné sont, l'une et l'autre, dans les mêmes rapports avec la normale.

Hémochromomètre Malassez. — Inventé en 1872-73, et présenté à la Société de biologie en 1876.

Il a pour but de comparer une solution de sang à examiner, solution de titre et d'épaisseur déterminés, à une échelle colorimétrique formée par une gelée picro-carminée enfermée dans une cuve prismatique, en forme de coin très allongé. D'après le point de la cuve qui reproduit la teinte de la solution sanguine, on juge du pouvoir colorant du sang examiné, et partant de sa richesse en hémoglobine.

Cet appareil se compose d'un large écran percé de deux orifices circulaires. Derrière eux se place le réservoir d'un mélangeur qui, pour cet usage, est à faces parallèles et dans lequel se trouve la solution sanguine à examiner. Derrière l'autre orifice est le prisme coloré. Il est placé sur un chariot que l'on fait monter ou descendre à l'aide d'un bouton commandant une crémaillère ; il présente ainsi des parties plus ou moins épaisses, partant, plus ou moins colorées. En plaçant un tel appareil entre le jour et soi, et en faisant mouvoir le prisme coloré dans un sens ou dans l'autre, on conçoit que l'on puisse arriver à reproduire l'intensité de teinte que présente la solution sanguine examinée. Et comme le prisme se meut devant une aiguille fixe et qu'il porte une échelle graduée, on peut

noter la division qui se trouve devant l'aiguille, puis, se reportant à une table, obtenir la richesse du sang examiné.

La graduation de l'échelle avait été obtenue en introduisant successivement dans le réservoir du mélangeur une série de solutions sanguines très exactement titrées, et en déterminant la position qu'il fallait donner au prisme pour reproduire la teinte de chacune d'elles. Quant aux valeurs des degrés en hémoglobine, elles avaient été fixées en cherchant à quel degré de l'appareil ainsi gradué correspondait un sang dont on avait analysé la richesse en hémoglobine par le procédé de la mesure de la capacité respiratoire (Gréhant et Quinquaud). La valeur en hémoglobine de ce degré étant établie, il avait été facile de calculer celle des autres degrés, puisqu'ils correspondaient à des solutions de titre connu.

Bien que cet appareil ait eu, tel quel, beaucoup de succès, il présentait encore certains défauts de construction, certaines difficultés que l'auteur a tenu à faire disparaître. Aussi a-t-il modifié son appareil dans le sens que nous allons indiquer.

Hémochromomètre Malassez à étalon fixe. — L'hémochromomètre à étalon fixe sert à évaluer l'intensité de coloration du sang en introduisant dans une cuve prismatique une solution titrée du sang à examiner, puis en déterminant à quel point du prisme la solution reproduit la teinte d'un étalon coloré fixe. Il est bien évident que ce point sera d'autant plus rapproché de l'extrémité amincie de la cuve que le sang examiné sera plus riche en hémoglobine.

Ce nouvel appareil du Dr Malassez est donc juste l'inverse de l'ancien. Ce changement a eu pour but d'éviter les différences de coloration qui se manifesteraient forcément avec l'ancien, entre l'étalon et les solutions sanguines.

En effet, les solutions picrocarminées qui servent d'étalon ne reproduisent exactement la couleur des solutions sanguines

que si elles sont vues sous une épaisseur donnée et constante ; elles ne peuvent donc être employées comme étalons à épaisseur variable, mais seulement comme étalons fixes.

Le nouvel hémochromomètre se compose d'une petite plaque métallique formant écran, percée à son centre de deux orifices circulaires. Derrière l'un d'eux se place l'étalon coloré ; derrière l'autre, la cuve prismatique destinée à recevoir la solution sanguine.

L'étalon coloré est formé par une petite cuve renfermant une solution picrocarminée qui, vue sous l'épaisseur de la cuve (5^{mm}), reproduit exactement la couleur d'une solution au 100^{e} de sang à 5 0/0 d'hémoglobine. Pour plus de solidité, cette cuve est montée dans une boîte en cuivre. Elle se fixe dans une bague métallique, ce qui permet de la remplacer facilement, si besoin est.

Solution picrocarminée-étalon. — Pour faire cette solution type, le D^{r} Malassez s'est servi de sang de chien, de préférence à tout autre, et il a déterminé avec soin la composition de son hémoglobine et la quantité d'oxygène qu'elle peut absorber.

Il faut évidemment que la solution sanguine qui doit servir de type soit très étendue, afin de n'avoir à prendre pour l'examen que fort peu de sang. La solution sanguine qui, vue sous une épaisseur de 5 millim., c'est-à-dire sous l'épaisseur de la cuve, a paru répondre le mieux à ces indications est une solution au 200^{e} de sang à 10 0/0 d'hémoglobine, ou, ce qui revient au même, à une solution au 100^{e} de sang à 5 0/0 d'hémoglobine.

Comme il n'est pas facile de se procurer du sang ayant réellement ce titre, il suffit, pour en obtenir l'équivalent, d'étendre suffisamment d'eau un sang de richesse hémoglobique connue.

Si d'une façon générale on représente par h la richesse en hémoglobine d'un sang donné, et par x la quantité d'eau qu'il faut lui ajouter pour en faire un sang à 5 0/0, on a :

$$\frac{h}{100 + x} = \frac{5}{100}$$

d'où

$$x = \frac{100\,h - 500}{5}$$

Tout le problème revient donc à avoir un sang de richesse hémoglobique connue, c'est-à-dire à pratiquer une première analyse d'hémoglobine, chose fort délicate.

Parmi tous les moyens mis en usage jusqu'ici, M. Malassez s'est adressé à la mesure de la capacité respiratoire, et parmi les procédés employés ceux de la pompe à mercure et de la chaleur.

Dans l'ancien appareil, il avait été obligé, en raison de la fermeture défectueuse de la cuve, de se servir d'une gelée glycérinée, difficile à bien colorer, parce qu'il fallait agir à chaud. Dans le nouvel appareil, l'auteur emploie de la glycérine pure étendue de 1/4 d'eau légèrement phéniquée ; elle marque alors 25° au pèse-sirop. Pour arriver à lui donner la teinte voulue, il est bon de se servir de deux picrocarminates parfaitement neutres, dont l'un est plus jaune et l'autre plus rouge, et d'employer le colorimètre Laurent. Dans l'une des cuves de cet appareil, on place la solution sanguine type et on lui donne une épaisseur de 5 millim. Dans l'autre, on met la glycérine picrocarminée. On cherche tout d'abord à reproduire la qualité de coloration, sans s'occuper de l'intensité ou, du moins, en cherchant seulement à la dépasser, en opérant par conséquent sur des épaisseurs inférieures à 5 millim. Si la glycérine est trop jaune, on ajoute du

picrocarmin rouge ; si elle est trop rouge, on ajoute du picrocarmin jaune. L'égalité dans la qualité de teinte étant obtenue, il suffit alors d'ajouter de la glycérine jusqu'à ce que l'on soit obligé de donner à la glycérine colorée une épaisseur de 5^{mm}, pour qu'elle reproduise la teinte de la solution sanguine.

La qualité et l'intensité de la coloration une fois obtenues, la glycérine picrocarminée est introduite dans la petite cuve, et on a ainsi un fac-simile d'une solution sanguine au 100^{e}, contenant 5 0/0 d'hémoglobine de sang de chien, vue sous une épaisseur de 5 millim.

La cuve prismatique destinée à recevoir la solution sanguine à analyser a la forme d'un coin allongé ; elle est ouverte par sa base. Ses parois latérales sont métalliques ; les parois antérieure et postérieure sont formées par des glaces. Elle est fixée à un chariot que l'on fait monter ou descendre à l'aide d'un bouton faisant saillie sur l'écran. L'écran présente, en haut et à droite, un troisième orifice de forme carrée, qui laisse apercevoir l'échelle colorimétrique gravée sur un des montants du chariot. Un des côtés verticaux de cet orifice est taillé obliquement et porte un trait horizontal qui sert d'index.

Derrière l'écran et les cuves, on place une glace dépolie qui diffuse la lumière et éclaire ainsi l'étalon et la cuve d'analyse.

A la face antérieure de l'écran, en avant des deux orifices centraux, on place un petit appareil contenant deux prismes à réflexion totale, un diaphragme étroit et une loupe. L'écran s'articule avec un support vertical, ce qui permet d'incliner l'appareil à volonté.

Annexés à l'hémochromomètre sont :

1° Une lancette à pointe gardée pour les prises de sang ;

2° Un mélangeur pour faire les solutions sanguines ;

3° Un petit vase destiné à les recevoir provisoirement.

Le mélangeur est différent de celui de l'ancien appareil ; le réservoir n'est plus à faces parallèles, il ne contient pas de

boule agitatrice ; la capacité totale de la partie graduée est égale à 100, celle du tube de prise à 2 ; celui-ci est divisé en deux parties égales par un trait marqué 1, et la moitié inférieure, par un trait marqué 1/2.

Mode d'emploi. — On fait la solution sanguine ; elle sera au 100e si le sang est normal, au 200e s'il est riche, et au 50e s'il est pauvre.

Pour obtenir le sang, on pique avec une lancette à curseur l'extrémité d'un doigt, on plonge dans la plaie la pointe du mélangeur et on aspire doucement au moyen d'un tube en caoutchouc. On obtient une solution au 200e en aspirant le sang jusqu'au trait marqué 1/2, une solution au 100e jusqu'au trait marqué 1, et au 50e jusqu'à celui marqué 2.

Sans tarder, on aspire de l'eau distillée, on s'arrête quand la solution sanguine est arrivée dans le bout supérieur du mélangeur, au niveau du trait marqué 100.

On vide le contenu dans le réservoir d'attente ou dans la cuve prismatique, pourvu que le mélange soit exactement fait.

Tout étant ainsi disposé, on regarde dans l'appareil et, tournant soit dans un sens, soit dans l'autre, on cherche le point précis où la solution sanguine reproduit exactement la teinte de l'étalon. Quand on a obtenu ce résultat, on lit le chiffre qui se trouve en regard de l'index. Si la solution sanguine a été faite au 100e, il indique d'emblée la quantité d'hémoglobine contenue dans 100 parties de sang; mais si la solution a été faite au 200e, il faut naturellement doubler ce chiffre ; en prendre au contraire la moitié si elle a été faite au 50e.

Pour plus d'exactitude, répéter un certain nombre de fois le même examen et prendre ensuite la moyenne des résultats obtenus.

Remarques. — Les appareils ayant été gradués avec du

sang de chien, les valeurs hémoglobiques qu'ils donnent sont en réalité relatives à l'hémoglobine de cet animal, c'est-à-dire que si, en examinant un sang humain, on lui trouve 14 0/0 d'hémoglobine, par exemple, cela ne signifie pas à proprement parler qu'il contient 14 0/0 d'hémoglobine humaine, mais que sa coloration est égale à celle d'un sang de chien normal de 14 0/0 d'hémoglobine.

Les nouveaux hémochromomètres donnent des résultats un peu différents des anciens. Cette divergence tient aux résultats donnés par les analyses d'hémoglobine ayant servi de base à la graduation des anciens appareils. Pour établir la concordance, il suffira de multiplier les données de l'ancien hémochromomètre par le rapport $\frac{208}{117}$, ou tout simplement par 1,24.

§ III. Urine

A la suite de nombreuses observations, Vogel est parvenu à déterminer les colorations correspondant aux différentes nuances de l'urine, à l'état sain comme à l'état pathologique ; dans ce but, il imita artificiellement ces couleurs en mélangeant, dans des proportions variables, de la gomme-gutte, de la laque carminée et du bleu de Berlin. Il distingue trois groupes ou nuances :

Premier groupe. — *Urines jaunâtres*

La couleur est un jaune (gomme-gutte), plus ou moins dilué dans l'eau. Dans ce groupe, on trouve trois tons différents dont le point de départ est l'urine complètement incolore, qui se rencontre très rarement :

1° Jaune pâle — Gomme-gutte avec beaucoup d'eau.
2° Jaune clair — Gomme-gutte avec un peu d'eau.
3° Jaune — Gomme-gutte avec très peu d'eau.

Deuxième groupe. — *Urines rougeâtres*

On mélange plus ou moins de rouge avec du jaune (gomme-gutte avec laque carminée). On désigne les urines de ce groupe par l'épithète d'*urines à couleurs éclatantes*. Ici également, trois tons :

4° Jaune-rouge — Un peu de rouge avec jaune en excès, gomme-gutte avec peu de laque carminée.
5° Rouge-jaune — Couleur rouge mêlée en plus grande quantité au jaune, gomme-gutte avec un peu plus de laque carminée.
6° Rouge — Le rouge prédomine, cependant il est toujours mélangé d'un peu de jaune ; laque carminée avec un peu de gomme-gutte.

Troisième groupe. — *Urines brunes (foncées)*

La couleur rouge, en passant par le brun, va presque au noir (gomme-gutte, laque carminée avec plus ou moins de bleu de Berlin).

7° Rouge-brun — Un peu de brun est mélangé avec le rouge.
8° Brun-rouge — Plus brun que le précédent.
9° Noir-brun — Presque noir, mais avec une légère teinte de rouge-brun.

Entre ces différentes variétés de couleurs, l'œil exercé peut encore distinguer des nuances intermédiaires. On peut dire, par exemple, la couleur est entre le jaune clair et le jaune ; elle se

rapproche plus du jaune-rouge que du rouge-jaune, etc. Cependant, d'après Vogel, les neuf nuances indiquées plus haut sont suffisantes.

Valeur de ces nuances. — Les différentes nuances correspondent à certaines variations dans la matière colorante. Ainsi, on a trouvé qu'en étendant avec de l'eau un numéro plus élevé, on peut produire tous les numéros au-dessous. Les neuf nuances forment par conséquent une série, et les couleurs de l'urine peuvent être considérées comme différents degrés de dilution d'un seul et même pigment, mettant de côté toutes les colorations accidentelles.

Ces expériences exécutées quantitativement montrent qu'une urine étendue avec son volume d'eau donne à peu près la nuance qui dans l'échelle se trouve immédiatement au-dessous ; 200 cc. d'urine de couleur rouge-jaune étendus avec 200 cc. d'eau, deviennent par conséquent jaune-rouge, etc. Ceci se passe d'une manière assez uniforme pour toutes les parties de l'échelle ; d'où il résulte qu'on peut en faire l'application à la détermination quantitative de la richesse relative des différentes urines en matière colorante.

On se sert de la table suivante pour ces sortes de déterminations quantitatives :

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	
1	2	4	8	16	32	64	128	256	Jaune pâle = I.
»	1	2	4	8	16	32	64	128	Jaune clair = II.
»	»	1	2	4	8	16	32	64	Jaune = III.
»	»	»	1	2	4	8	16	32	Jaune-rouge = IV.
»	»	»	»	1	2	4	8	16	Rouge-jaune = V.
»	»	»	»	»	1	2	4	8	Rouge = VI.
»	»	»	»	»	»	1	2	4	Rouge-brun = VII.
»	»	»	»	»	»	»	1	2	Brun-rouge = VIII.
»	»	»	»	»	»	»	»	1	Noir-brun = IX.

Application de la méthode. — Cette méthode sert pour comparer quantitativement la proportion de pigment éliminé avec l'urine : elle indique la quantité proportionnelle de matière colorante qui se trouve contenue dans des parties égales d'urine de couleurs différentes. Si, par conséquent, un certain volume d'urine jaune pâle contient 1 p. de matière colorante, le même volume d'une urine rouge-jaune en renferme 16 p., de même aussi dans une égale quantité d'urine rouge, il y aura 32 p. de pigment, et 256 p. dans une urine noir-brun, etc. Il est en outre évident que 1 volume d'urine jaune contient tout autant de matière colorante que 4 volumes d'urine pâle, que 1 volume d'urine rouge en renferme autant que 4 volumes d'urine jaune, que 32 volumes d'urine jaune pâle, etc.

Par conséquent, si une personne émet en 24 heures 1000 cc. d'urine jaune, et si une autre élimine 4000 cc. d'urine jaune pâle, elles séparent, toutes les deux, une égale quantité de matière colorante.

Maintenant, afin de rendre possible une comparaison approximative au moyen de nombres, Vogel admet = 1 la quantité de matière colorante qui se trouve contenue dans 1000 cc. de l'urine jaune pâle.

Mais pour obtenir, lors de la comparaison de l'urine avec le tableau des couleurs, des résultats uniformes, il faut en premier lieu que l'urine soit parfaitement claire; il faut, par conséquent, que, dans la plupart des cas, elle soit préalablement filtrée ; en second lieu, elle doit être examinée par réfraction sous une couche épaisse de 12 à 15 centimètres. Dans ce but, on emploie des vases de verre de 12 à 15 centimètres de diamètre, et qui peuvent contenir de 800 cc. à 1000 cc., parce que, avec des couches plus minces, la couleur paraîtra comparativement plus claire que celle du tableau des couleurs.

Exemple : 1800 cc. d'urine jaune sont émis en 24 heures, 1000 cc. d'urine jaune pâle = 1 p. de la matière colorante ;

mais d'après le tableau, l'urine jaune en contient 4 fois plus ; nous avons par conséquent la proportion suivante :

$$\frac{1000}{5} = \frac{1800}{x}$$

d'où $x = 7{,}2$.

7,2 est donc la quantité de matière colorante contenue dans 1800 cc. d'urine jaune, en admettant que le pigment contenu dans 1000 cc. d'urine jaune pâle soit égal à 1.

Colorimètre de l'urine. — Pour obtenir des mesures relatives de la coloration des urines, on peut aussi se servir du procédé suivant, imaginé par Arm. Gautier.

On prend un tube fermé inférieurement par une glace peu épaisse au-dessous de laquelle se trouve une feuille de papier à deux teintes, l'une légèrement verte, l'autre de couleur bleuâtre. En plaçant l'œil sur la verticale du tube, on observe la différence des deux teintes. Mais si l'on verse de l'urine dans le tube, on finit par ne plus apercevoir cette différence. Si l'on marque alors 10 à la hauteur à laquelle l'urine normale choisie pour étalon doit arriver pour ne plus observer la différence de teinte, et si l'on divise en 10 parties égales la longueur du tube comprise entre ce point et la glace, enfin si l'on prolonge les divisions au-dessus, on aura un colorimètre qui indiquera, par le rapport inverse des hauteurs, les degrés de coloration. Ainsi, l'urine qui fait disparaître la différence de teinte pour la hauteur 6, sera dite avoir une coloration de $\frac{10}{6} = 1.66$; l'urine qui produit le même effet pour la hauteur 10 a pour coloration $\frac{10}{10} = 1$, c'est l'urine de coloration normale; pour la hauteur 25 la coloration sera $\frac{10}{25} = 0{,}4$, ou bien encore ces mesures indiquent que 6 parties, 10 parties ou 25 parties de chacune de ces urines ont le même pouvoir colorant.

Sans aucun doute, ce colorimètre donne des résultats excellents.

Mais il est évident qu'en appliquant le mode de dosage que nous avons pratiqué jusqu'à présent au moyen du colorimètre de Salleron, nous ne pouvons obtenir des conséquences ayant plus de valeur au point de vue physiologique et clinique. En somme, on ne pourrait arriver qu'à doser, et encore très relativement, la quantité de matière colorante par rapport à des étalons types formés par les couleurs indiquées dans le tableau de Vogel, cité au commencement de ce paragraphe. Les résultats ne seraient pas plus précis, et, en tout cas, le seraient-ils davantage, qu'au point de vue pratique, le seul qui nous occupe, il n'y aurait pas un bien grand intérêt à les connaître.

Nous préférons nous en tenir aux résultats acquis par les travaux déjà faits.

§ IV. **Albumine**

L'albumine est un principe qui se rencontre si fréquemment dans l'économie animale que son histoire a intéressé beaucoup de savants. Dans cette étude est compris son dosage.

Outre les moyens basés sur la précipitation de ce corps au moyen de réactifs chimiques pour en faire le dosage, on s'est adressé à une méthode optique, fondée sur des conditions d'opacité plus ou moins grandes.

Méthode optique de Vogel. — On acidifie faiblement l'urine avec de l'acide acétique, on étend avec de l'eau à 100 cc. une quantité mesurée de 4 ou 6 cc., etc. On chauffe à l'ébullition, on refroidit rapidement. Maintenant on examine si le cône lumineux d'une bougie stéarique est encore visible à travers une

couche du mélange épaisse de 6 centimètres 1/2. On répète l'expérience à différentes concentrations, jusqu'à ce que l'on ait atteint le degré de dilution auquel l'image de la flamme disparaît complètement.

Pour trouver la teneur centésimale de l'urine en albumine, on divise le nombre des centimètres cubes d'urine employée par le nombre moyen de 2,3553, trouvé par Dragendorff, à l'aide d'analyses chimiques.

Dragendorff a fait 35 analyses comparées ; trois fois il trouva des différences de plus de 0,1 ; onze fois elles dépassèrent 0,05 ; de sorte que sur 35 analyses, 21 concordaient à 0,05 près avec la méthode pondérale. Masing a obtenu dans 7 analyses comparées des différences s'élevant jusqu'à 20 0/0, aussi bien en plus qu'en moins.

Méthode de Potain. — La méthode imaginée par Potain se rapproche beaucoup de la précédente; c'est également une méthode optique. L'appareil se compose d'une boîte en bois ou en carton, dans laquelle on introduit deux tubes d'essai verticaux. On pratique sur les parois opposées de la boîte et devant chaque tube deux fenêtres, dans le milieu desquelles on fixe deux fils de fer identiques et horizontaux. Dans un des tubes on introduit une plaque de verre opale, et dans l'autre, un volume fixe d'eau distillée, indiqué par un trait marqué sur le tube. Si l'on regarde alors au jour, on voit que le tube contenant le verre opale présente une teinte analogue à celle que possède un liquide albumineux chauffé ; si maintenant on porte à l'ébullition l'eau distillée du second tube, et qu'on y verse quelques gouttes d'une urine albumineuse, l'eau se trouble d'autant plus qu'on ajoute plus d'urine. On replace ce tube dans l'appareil et l'on continue à verser de l'urine, jusqu'à ce que la liqueur ait pris une teinte identique avec celle présentée par le tube contenant

le verre opale ; ce que l'on reconnaît avec un peu d'habitude à ce qu'on voit également bien les deux fils de fer.

Pour verser l'urine on se sert d'une burette graduée en dixièmes de centimètre cube. Si l'on appelle 1 degré chacune de ces divisions, on dira qu'une urine marque 7 degrés, par exemple, quand il faudra 7 divisions de la burette pour amener l'égalité des teintes.

Il résulte de là que, le volume d'eau distillée restant fixe, le degré d'une urine est inversement proportionnel à la quantité d'albumine qu'elle renferme. C'est-à-dire, par exemple, si une urine marque 14 degrés, l'urine deux fois plus riche en albumine ne marquera que $\frac{14}{2} = 7$ degrés. Cela posé, il est facile de construire pour chaque appareil une table qui donne la richesse en albumine d'une urine, quand on connaît le degré de cette urine rapporté à cet appareil. Pour cela, on détermine exactement, par la méthode pondérale, la quantité d'albumine contenue dans une urine albumineuse, soit 13, 21 ; on cherche ensuite le degré de cette urine, soit 7 degrés. Alors, en vertu de la proportionnalité établie plus haut, l'urine du degré 1 renferme :

$$13,21 \times 7 = 92,47$$

l'urine du degré 2 renferme :

$$\frac{92,47}{2} = 46,235$$

l'urine du degré 3 renferme :

$$\frac{92,47}{3} = 30,83$$

etc.

Cette méthode est très sensible, surtout quand on a affaire à des urines peu chargées, de sorte que pour des quantités d'albumine un peu fortes, il est convenable d'étendre préalablement l'urine avec de l'eau.

4me CLASSE. — *Teintures alcooliques, extraits végétaux, œnolés*

§ I. Teintures alcooliques

Les teintures alcooliques ou alcoolés forment une série importante de préparations officinales, dont le dosage mérite d'être signalé. Ici on ne pourra certainement pas au moyen du colorimètre déceler une fraude commerciale, car le falsificateur aura coloré son alcoolé artificiellement.

Seulement le droguiste trouvera ici un puissant auxiliaire pour le renseigner sur la valeur du produit qu'il aura préparé, en le comparant à un autre, obtenu dans les meilleures conditions possibles et dosé avec soin.

Le dosage colorimétrique ne donnera pas des résultats pondéraux; on n'aura que des résultats relatifs à un alcoolé type, que l'on aura le soin de choisir aussi bon que possible.

Les alcoolés colorés sur lesquels ont porté nos expériences sont les plus importants, croyons-nous, parmi tous ceux-ci. En voici la liste :

Alcoolé de quinquina.
» d'absinthe.
» de castoreum.
» de gaïac.
» d'aloès.
» de valériane.
» de tolu.
» de gentiane.
» d'iode.
» d'arnica.
» de cannelle.

Acoolé de scille.
» de rhubarbe.
» d'opium.

Il en existe une foule d'autres, mais ils ne sont pas assez usités pour que nous nous y arrêtions.

Tous ces alcoolés ont été soumis au dosage colorimétrique dans les mêmes conditions que tous les corps précédents.

Après avoir mesuré successivement 1 cc., 2 cc., 3 cc., 4 cc., 5 cc., 6 cc., 7 cc., 8 cc., 9 cc., 10 cc., de chacun de ces alcoolés, nous avons complété le volume à 100 cc. avec de l'eau alcoolisée à 50 0/0, afin d'empêcher la précipitation de la matière extractive dissoute dans l'alcool.

Nous avons comparé 10 cc. de chacune de ces solutions à 10 cc. de l'alcoolé pris pour type, et nous avons observé une différence de coloration. Nous avons ajouté séparément à chacune d'elles, en suivant l'ordre indiqué, 10 cc., 20 cc., 30 cc., 40 cc., 50 cc., 60 cc., 70 cc., 80 cc., 90 cc., d'eau alcoolisée à 50 0/0, pour ramener l'identité des teintes.

Comme le volume primitif était de 10 cc., on peut donc dire que 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, sont à 10 comme 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 sont à 1.

Ces chiffres ont été, comme toujours, vérifiés par d'autres.

La proportionnalité existe donc encore. Elle nous permet alors d'apprécier relativement la valeur d'une teinture alcoolique à une autre prise pour type et bien choisie.

Les expériences ayant été séparément faites sur tous les alcoolés, nous ne croyons pas nécessaire d'insister sur les détails des opérations, en tous points semblables aux précédentes.

§ II. **Alcoolatures**

Les alcoolatures employées dans la thérapeutique sont fort

peu nombreuses, et parmi elles, nous ne nous sommes occupé que de l'alcoolature de racines d'aconit.

Nous en avons préparé des solutions aux titres suivants :

(1)	Alcoolature d'aconit.....	1 cc.
	Eau alcoolisée à 50 0/0.....	99 cc.
(2)	Alcoolature d'aconit.....	2 cc.
	Eau alcoolisée à 50 0/0.....	98 cc.
(3)	Alcoolature d'aconit.....	3 cc.
	Eau alcoolisée à 50 0/0.....	97 cc.
(4)	Alcoolature d'aconit.....	4 cc.
	Eau alcoolisée à 50 0/0.....	96 cc.
(5)	Alcoolature d'aconit.....	5 cc.
	Eau alcoolisée à 50 0/0.....	95 cc.

Comparant au colorimètre 10 cc. de chacune de ces solutions avec 10 cc. de la solution (1), les volumes d'eau ajoutés successivement ont été de 10 cc., 20 cc., 30 cc., 40 cc. Chacun de ces nombres, augmenté du volume primitif 10 cc., se trouve en rapport avec 10 cc., le volume de la solution type, comme le volume d'alcoolature supposée pure l'est avec celui contenu dans la solution type.

§ III. **Extraits**

Les matières extractives tirées des végétaux forment également une classe importante de médicaments.

Le dosage de leur principe actif par la méthode chimique est une chose fort délicate, vu la complexité de ces substances. Le dosage de l'extrait entier, pratiqué avec le colorimètre sur quelques extraits les plus usités en matière de thérapeutique, nous a donné des résultats qui peuvent paraître satisfaisants.

Mais là encore, on ne pourra peut-être pas toujours déceler

une adultération faite dans le but de tromper, car on pourrait colorer artificiellement l'extrait au moyen de substances étrangères possédant la même couleur que l'extrait considéré. C'est au droguiste qu'il peut rendre les plus grands services.

Comme pour les alcoolés, nous n'obtenons ici que des résultats relatifs à un extrait type choisi avec toutes les précautions nécessaires et titré avec soin, après avoir été préparé dans d'excellentes conditions d'après le Codex.

Nos recherches ont porté sur les extraits suivants seulement :

Extrait de quinquina.
» d'opium.
» de belladone.
» de ratanhia.
» de valériane.
» de digitale.
» de ciguë.
» de gentiane.
» de cachou.
» de noix vomique.
» de laitue.
Ergotine.

Tous les dosages ont été faits sur tous ces extraits de la façon suivante :

Nous avons pris successivement 0 gr. 01, 0 gr. 02, 0 gr. 03, 0 gr. 04, 0 gr. 05, 0 gr. 06, 0 gr. 07, 0 gr. 08, 0 gr. 09, 0 gr. 10 de ces extraits, que nous avons dissous dans 100 cc. d'eau alcoolisée à 60 0/0.

Nous avons comparé au colorimètre 10 cc. de chacune de ces solutions à 10 cc. de solution contenant 0 gr. 01 pour 100 cc. Les volumes d'eau alcoolisée ajoutés à 10 cc. de chacune de ces solutions, pour ramener l'identité des teintes,

ont été successivement de 10 cc., 20 cc., 30 cc., 40 cc., 50 cc., 60 cc., 70 cc., 80 cc., 90 cc.; ce qui donne des volumes totaux de 20 cc., 30 cc., 40 cc., 50 cc., 60 cc., 70 cc., 80 cc., 90 cc., 100 cc.; et ces volumes sont bien à 10 cc., comme les poids 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, sont à 0.01.

La proportionnalité que nous cherchons se trouve donc vérifiée.

Nous avons contrôlé ces résultats au moyen d'autres expériences, et nous avons constaté la même chose.

§ IV. **Œnolés**

Parmi les préparations officinales réunies sous ce titre, la seule dont le dosage soit vraiment important est le laudanum ou vin d'opium ; nous ne parlerons que de celui de Sydenham, le seul à peu près employé le plus souvent.

La puissance de coloration du laudanum est considérable, grâce au safran qui entre dans sa préparation.

Le dosage du laudanum ne peut acquérir une réelle valeur que lorsque ce corps sera dans un liquide incolore, comme l'eau, et cette valeur à propos de la toxicologie. En effet, si, auprès d'un mort, on trouve une fiole contenant une potion au laudanum et à l'eau sucrée, par exemple, et que l'on soupçonne cette personne avoir été empoisonnée par ce médicament on pourra, à l'aide du colorimètre, reconnaître la quantité de laudanum contenue dans tel volume de la potion, et juger si cette quantité est capable de donner la mort.

Nous avons essayé ce dosage sur les solutions suivantes :

(1) { Laudanum..... 0 gr. 01
Eau distillée, q. s. pour faire 100 gr.

(2) { Laudanum ..... 0 gr. 02
Eau distillée, q. s. pour faire 100 cc.

(3) { Laudanum ..... 0 gr. 03
Eau distillée, q. s. pour faire 100 cc.

(4) { Laudanum ..... 0 gr. 04
Eau distillée, q. s. pour faire 100 cc.

(5) { Laudanum ..... 0 gr. 05
Eau distillée, q. s. pour faire 100 cc.

Comparant ces solutions sous des volumes de 10 cc. à 10 cc. de la solution (1), nous avons ajouté pour ramener l'identité des teintes :

10 cc., 20 cc., 30 cc., 40 cc. d'eau distillée à chacune d'elles, ce qui donne des volumes totaux de :

20 cc., 30 cc., 40 cc., 50 cc.

Les rapports suivants :

$$\frac{20}{10} \quad \frac{30}{10} \quad \frac{40}{10} \quad \frac{50}{10}$$

sont les mêmes que ceux-ci :

$$\frac{0{,}02}{0{,}01} \quad \frac{0{,}03}{0{,}01} \quad \frac{0{,}04}{0{,}01} \quad \frac{0{,}05}{0{,}01}$$

La proportionnalité existe encore, et elle a été, de plus, démontrée par d'autres expériences exécutées dans les mêmes conditions.

Le laudanum peut ainsi être dosé à :

$$\frac{0 \text{ gr. } 01}{10 \times 10} = 0 \text{ gr. } 0001$$

1 dixième de milligramme près.

Ce procédé peut aussi servir à mesurer l'altération que subit le laudanum sous l'influence du temps : il perd une partie de sa coloration, la polychroïte du safran se déposant au fond du vase qui le contient.

CONCLUSIONS

En examinant tous les résultats que nous avons acquis, nous croyons par-là montrer quel parti on peut tirer du colorimètre dans le dosage des substances colorées.

Nous avons suivi une marche méthodique dans l'ordre de nos expériences, et les conséquences se sont toujours montrées conformes avec les raisonnements théoriques, et les rapports qu'a indiqués M. Salleron en premier.

Nous avons fait nos solutions à de tels titres seulement pour avoir des rapports plus simples, et il ne faudrait pas croire par-là que les chiffres dont nous nous sommes servi aient quelque chose d'absolu; nous avons voulu tout simplement montrer que cette méthode est applicable à tous les cas que nous avons signalés.

On devra autant que possible choisir pour faire la solution type un corps dont la pureté sera absolue, et faire cette solution à tel titre. Avec le corps à essayer on fait une solution au même titre, on compare sous des volumes égaux, et on voit quelle est la différence de coloration.

Le volume d'eau ajouté donnera, par l'application des rapports et des formes indiqués plus haut, la teneur en poids du colorant contenu dans la liqueur examinée.

Cette méthode serait surtout avantageuse dans les cas de dosage des métaux dans les alliages.

Vu :
Montpellier, le 13 mars 1889.
Le Directeur,
J. DIACON.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 14 mars 1889.
Le Recteur de l'Academie,
correspondant de l'Institut,
G. CHANCEL.

LISTE DES PRÉPARATIONS

Bromure d'arsenic.

Nitrite d'ammoniaque.

Acide azotique pur.

Essence d'amandes amères.

Tannin.

Teinture éthérée de cantharides.

Sulfate double de fer et d'ammoniaque.

Chlorure de chrome.

Iodoforme.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

I. — Chevallier et Baudrimont. — Dictionnaire des falsifications et altérations.

II. — Journal de Pharmacie et de Chimie. — T. II, IV, XIII, XIV, XVI.

III. — Archives de Physiologie. — T. X.

IV. — Société de Biologie.

V. — Neubauer et Vogel. — De l'Urine et des Sédiments urinaires.

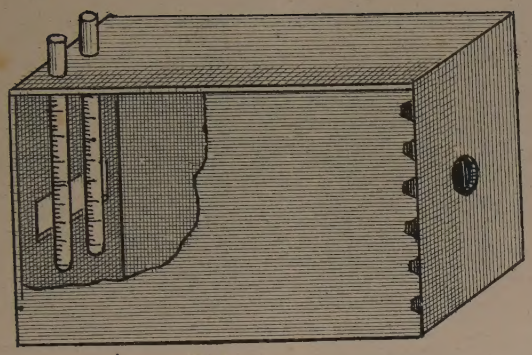

Fig. 1.

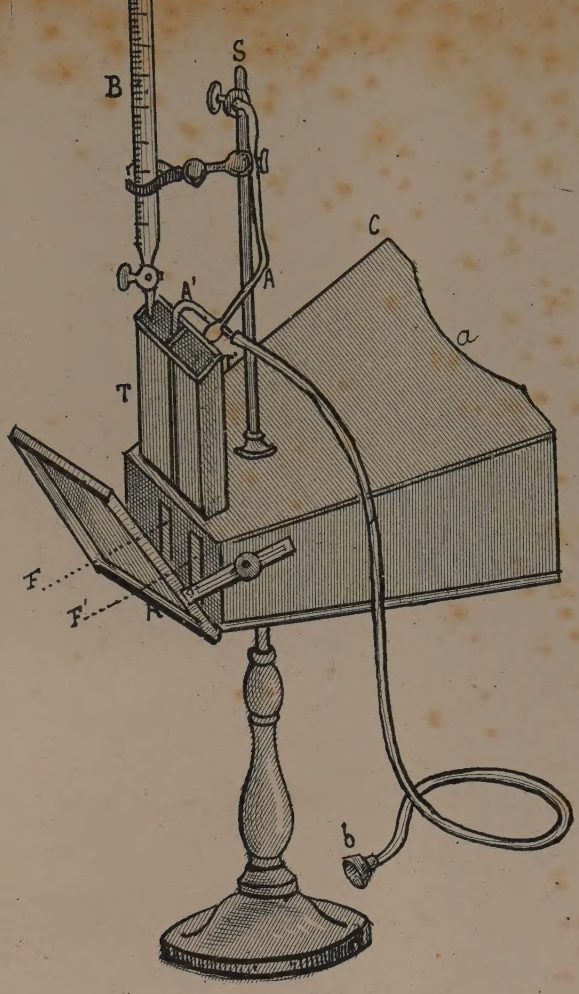

Fig. 2

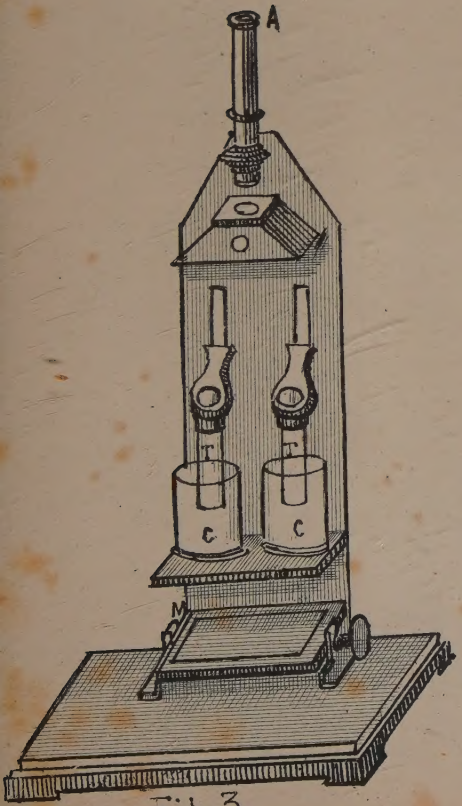

Fig. 3

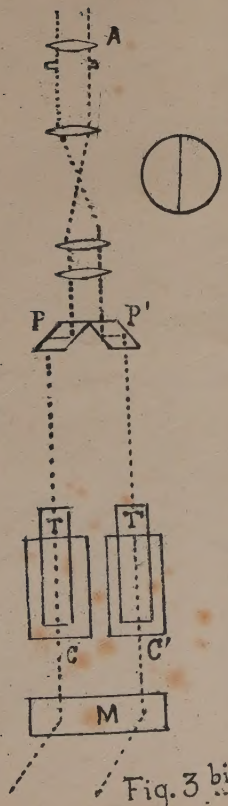

Fig. 3 bis

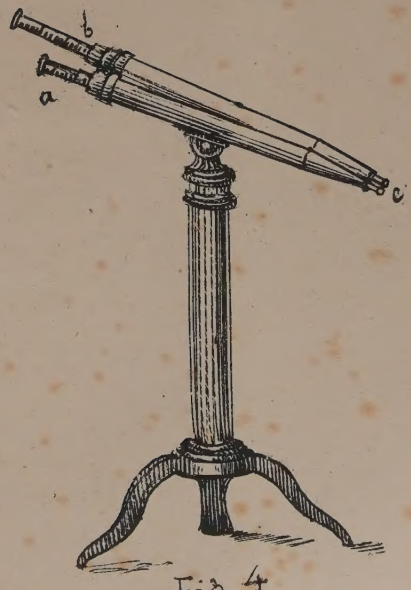

Fig. 4